FEB 4 1929

1929 · NEUE FOLGE · BAND 120 · HEFT 9 u. 10

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Technikum in Odessa.

P. Petrenko-Kritschenko, Über das Gesetz der Periodizität. Mit 2 Figuren 225

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Heinrich Rheinboldt und Kurt Schneider, Molekülverbindungen organischer Jodide mit Schwefel. Mit 12 Figuren . . 238

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

K. H. Slotta und K. R. Jacobi, Über organische Quecksilberbasen und ihre Salze. Mit 8 Figuren 249

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Chemischen Technikum in Odessa

Über das Gesetz der Periodizität[1])

Von

P. Petrenko-Kritschenko

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 1. Oktober 1928)

Das periodische Gesetz von D. J. Mendelejeff stellt keine ununterbrochene, sondern eine periodische Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihren Atomgewichten fest. Alle anderen Erscheinungen der Massenwirkung, z. B. astronomische Erscheinungen, sind als ununterbrochene Funktionen ausgedrückt; das periodische Gesetz bildet in dieser Hinsicht eine große Originalität.

Ich fragte mich, ob nicht vielleicht ein Auftreten dieses originellen Gesetzes, dem die Verhältnisse der verschiedenen Elemente unterworfen sind, bei Verbindungen ein und desselben Elements beobachtet werden könnte?

In älteren Arbeiten kann man einige Hinweise auf die Oszillation der physikalischen Eigenschaften in verschiedenen Reihen organischer Verbindungen finden. Diese Arbeiten beginnen mit den Untersuchungen von A. Baeyer über die Schmelzpunkte organischer Säuren und sind in den Abhandlungen von Pauly[2]) und B. Nekrassoff[3]) systematisch gesammelt. Diese periodischen Verhältnisse lassen sich aber aller Wahrscheinlichkeit nach durch den räumlichen Charakter der Kohlenstoffkette erklären — durch ihre Zickzackform und nicht durch ein besonderes Zusammenwirken der Atome und

[1]) Frühere Mitteilungen: Dies. Journ. [2] **111**, 23 (1925); Ber. **59**, 2131 (1926); **60**, 1324 (1927); **61**, 845 (1928).

[2]) Z. anorg. u. allg. Chem. **119**, 271 (1921).

[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **60**, 19 (1928).

Gruppen. In der Literatur kann man noch einige nicht systematische Hinweise auf periodische Beziehungen auf dem Gebiete der organischen Verbindungen auffinden.

Besonders interessant ist die Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung der Atome bei Anhäufung, da deren Untersuchung die Möglichkeit bietet, jene Erscheinungen in größerem Maßstabe zu studieren, die bei gewöhnlichen Beobachtungen einfacherer Substanzen nicht so ins Auge fallen.

Die Frage nach dem Einfluß der Anhäufung an nahegelegenen Stellen des Moleküls wurde von den Chemikern wiederholt bearbeitet. Bei Van't Hoff findet man eine vergleichende Zusammenstellung von Bildungswärmen der Polyhalogenverbindungen des Methans.[1]) D. K. Dobrosserdoff studierte die Dielektrizitätskonstanten der Halogenverbindungen des Methans.[2]) Der Einfluß der Anhäufung wird in dem Buche von H. Kauffmann, „Die Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution" vielfach berührt.[3]) Diese Forschungen führten jedoch nicht zu allgemeinen Schlüssen, und in allen diesen Arbeiten wurden die Eigenschaften des ganzen Moleküls verschiedener Verbindungen, und nicht diejenigen der einzelnen sich anhäufenden Teile, studiert. Eine Antwort auf die letztere Frage gibt die Abhandlung von K. Fajans[4]), in welcher behauptet wird, daß die Atomrefraktion des Chlors in allen Halogenderivaten des Methans die gleiche ist. Diese Folgerung ist aber auf Grund indirekter hypothetischer Berechnungen festgestellt und ruft deshalb manche Zweifel hervor.

Der direkte Weg zur Bestimmung des Charakters einzelner Atome und Gruppen im Molekül ist der chemische — das Studium der Geschwindigkeit entsprechender Reaktionen. Chemische Reaktionen haben einen lokalisierten Charakter, gehen allmählich vor sich und erlauben infolgedessen, den Charakter der einzelnen Bestandteile zu bestimmen.

Schon seit längerer Zeit interessierten mich die Wechselwirkungen verschiedener Gruppen bei Anhäufung, und etwa vor 6 Jahren kam ich auf Grund des Vergleiches bekannter

---

[1]) Vorlesungen über theor. u. phys. Chemie III, 45 (1900).
[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **43**, 474 (1911).
[3]) Stuttgart 1920.
[4]) K. Fajans u. C. Knorr, Ber. **59**, 249 (1926).

Tatsachen zu folgendem Satz: bei Anhäufung und Annäherung bestimmter Atome und Gruppen tritt im Molekül eine Veränderung ihrer Wechselwirknng ein; diese Veränderung kann durch Sinken der Aktivität, und bei noch größerer Anhäufung in einem neuen Auftreten der Aktivität Ausdruck finden; ja es kann sogar ein Übergang des chemischen Charakters in einen entgegengesetzten stattfinden. Solch ein Umschlag der Eigenschaften wiederholt sich manchmal und ist als Auftreten des periodischen Gesetzes zu betrachten. Einzelne Knicke betrachte ich als Teile einer unbeendeten periodischen Kurve.

Zur experimentellen Begründung dieses Satzes habe ich mich, unter Mitwirkung von W. Butmy-de-Katzman, A. Gandelman, M. D'jakowa, V. Opozky, E. Putjata, A. Rawikowitsch und D. und B. Talmud, dem Studium der Aktivität organischer Halogenverbindungen zugewandt; durch Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten versuche ich nun die Frage wegen der Charakterveränderung der Halogenatome bei Anhäufung im Molekül aufzuklären.

Nach dem Vorgang von N. Menschutkin und anderen Forschern benutzte ich die chemische Kinetik zur Lösung dieser Fragen der chemischen Verwandtschaft. Physiko-Chemiker wie Nernst[1]) und andere halten es allerdings nicht für möglich, die Affinitätsverhältnisse aus den Reaktionsgeschwindigkeiten zu bestimmen, da die Geschwindigkeiten nicht konstant sind und von vielen Zufälligkeiten abhängen. Diesen Vorwurf gegen die Arbeiten N. Menschutkins kann man auch in dem berühmten Buche Van't Hoffs, „Études de dynamik chimique", S. 3, finden.

Den gleichen Einwurf kann man gegen meine Arbeit mit noch größerer Berechtigung machen; denn hier sind außer den gewöhnlichen Zufälligkeiten des Temperatureinflusses, der Konzentration und der katalytischen Faktoren, auch chemische Komplikationen vorhanden — hier können nicht nur mannigfaltige Substitutionsreaktionen verschiedener Kompliziertheit, sondern auch Abspaltungsreaktionen eintreten.

Ohne die allgemeine Frage nach der Bedeutung der chemischen Kinetik, die von den Physiko-Chemikern wohl kaum

[1]) Theoretische Chemie 1926, 790.

richtig eingeschätzt wird, zu berühren, möchte ich bezüglich meiner Untersuchung folgendes bemerken. Ich bemühe mich, zufällige Faktoren auszuschalten, und finde manche chemischen Konstanten, indem ich nicht die absoluten Geschwindigkeiten, sondern für bestimmte Reihen die Differenzen, d. h. die Kurven studiere. Außerdem wurde nicht irgendeine bestimmte Reaktion herangezogen, sondern eine größere Anzahl davon, und es wurden hauptsächlich solche Ergebnisse in Betracht gezogen, welche sich gleichförmig auf vielen Kurven wiederholten.

Schon zu Beginn der Untersuchungen wurde die Gewißheit, daß unsere Geschwindigkeitsmessungen wirklich ein Maß der relativen Affinität bilden, dadurch unterstützt, daß der Charakter der Kurven, auch bei bedeutenden Temperatur- und Konzentrationsschwankungen, keine sichtbaren Veränderungen aufweist; ebensowenig hatte die Veränderung des Reaktionsmittels einen merkbaren Einfluß.[1]) Die Kurvenabschnitte und ihre Unabhängigkeit von den veränderten Bedingungen kann man schon durch einen Versuch im Reagenzglas demonstrieren. Ein Beispiel dafür ist der Abfall der Aktivität von $CHCl_3$ zu CCl_4: gleiche Mengen dieser Substanzen werden in Reagenzgläser gegossen und alkoholisches KOH hinzugefügt. Beim Erhitzen bildet sich im ersten Falle, der bedeutenden Konzentrationsschwankungen ungeachtet, ein reichlicher Niederschlag von KCl, während er im zweiten Falle beinahe vollständig fehlt.

Späterhin stellte sich folgendes heraus: der Charakter mancher Kurven verändert sich nicht, ob wir Halogenverbindungen des Methans oder Äthans untersuchen, er verändert sich auch nicht, wenn man in ein Methanmolekül COOH und C_6H_5 einführt. Besonders bezeichnend ist das erste Verhältnis: die Gleichheit der Kurven für Rektionen mit verschiedenen Reagenzien der entsprechenden Halogenverbindungen des Methans und Äthans. Bei den Äthanverbindungen sind außer der

---

[1]) In den Arbeiten von N. Menschutkin kann man ebenfalls einen Hinweis auf den geringen Einfluß dieser Faktoren auf die Regelmäßigkeit der Ätherifikation finden. Auch auf diesem Gebiet ergeben nicht einzelne Geschwindigkeiten, sondern deren Verhältnisse — Regelmäßigkeiten der Kurven, welche die Aktivität und Zusammensetzung miteinander verbinden — eine richtige Charakteristik der Substanzen; das heißt, sie sind chemische Konstanten.

Substitution auch Abspaltungsreaktionen möglich; für Methanverbindungen ist letzteres unmöglich, und dessen ungeachtet ist der Charakter der Kurve in diesem und jenem Falle der gleiche.

Diese Reihe von Tatsachen, und ebenso das von uns festgestellte Fallen der Geschwindigkeitskonstanten, führen uns zu solch einer Folgerung: das wichtigste Moment, welches den Charakter der Kurven bestimmt, ist die Sprengung der Bindungen zwischen dem Kohlenstoffatom und dem ersten Halogenatom. Der damit verbundene Prozeß der Abspaltung der übrigen Halogenatome, die verschiedenen Reaktionen der Substitution und Abspaltung spielen eine untergeordnete Rolle, und rufen durch ihr Eintreten nur eine gewisse Undeutlichkeit der Kurven hervor.

Dieser Satz wird glänzend bestätigt durch die bemerkenswerte Tatsache, daß die Aktivitätskurven der Polyhalogenverbindungen des Methans mit Alkalien und Alkoholat die gleichen sind, wie die bei Reaktionen mit metallischem Silber.

Ich gebe nunmehr eine kurze Übersicht der gewonnenen Resultate.

1. Halogenverbindungen

Erste Reagenziengruppe: KOH, $N(CH_3)_4OH$, $N(C_2H_5)_4OH$, $Ba(OH)_2$, TlOH, $NaOC_2H_5$ und Ag

Fast für alle Halogenverbindungen des Methans, für seine Chlorbrom- und Nitrobromverbindungen, für Mono- und Dihalogenverbindungen des Äthans, für Chlorverbindungen des Toluols und für Chlor- und Bromessigsäuren wird die Halogenaktivität der Anhäufung gemäß durch die Kurve Nr. 1, Fig. 1 ausgedrückt.

Cl und Br, Br und die NO_2-Gruppe wirken als Verwandte nach ein und derselben Regel des Einflusses der Anhäufung auf die Aktivität, und die Aktivität wird durch die Summe aller Substituenden bestimmt.

So tritt beim Übergang von $CH_3X \rightarrow CH_2X_2$ ein Fallen der Aktivität ein, das gleiche wird für $CH_3Cl \rightarrow CH_2\begin{matrix}Cl\\Br\end{matrix}$ und

$CH_3Br \rightarrow CH_2\overset{Br}{\underset{NO_2}{}}$ beobachtet; in letzteren Fällen ist das Absinken der Aktivität gering.[1])

Bei Chlorverbindungen und Nitrobromverbindungen nimmt die Kurve Nr. 1 einen ausgesprochen periodischen Charakter an.

Das Carboxyl und das Phenyl üben einen allgemeinen Einfluß auf die Aktivität aus, ohne den Charakter des Einflusses der Anhäufung von Halogenatomen zu verändern. Das geht unabhängig vor sich nach der Regel, die durch die Kurve Nr. 1 ausgedrückt wird.

Das Silber schließt sich bezüglich der Einwirkung auf die Halogenderivate des Methans der ersten Reagenziengruppe an und reagiert ebenfalls nach der Kurve Nr. 1.

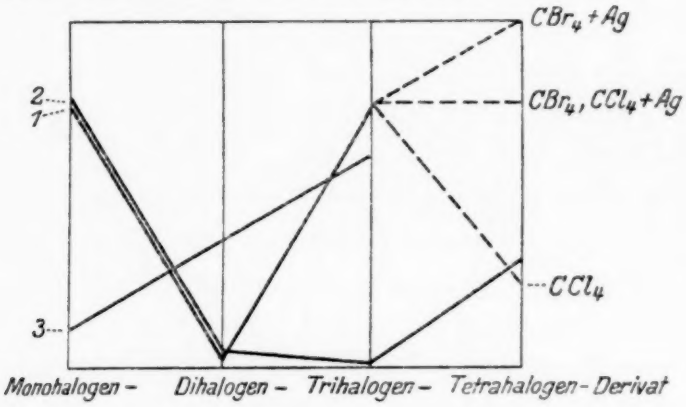


Fig. 1.

Zur Charakteristik dieser Kurve muß man bemerken, daß für mono-, di- und trisubstituierte Halogenderivate und die ihnen nahestehenden Verbindungen die Kurventeile einen konstanten Charakter besitzen; die Veränderung der Aktivität beim Übergang von Tri- zu Tetrahalogenverbindungen ist weniger konstant, aber einige seiner Varianten verleihen der ganzen Kurve einen periodischen Charakter.

Die zweite Reagenziengruppe: Ammoniak, Piperidin, Wasser, Alkohol, $AgNO_3$, CH_3COOK und KCNS

Diese Gruppe trägt keinen so unveränderlichen Charakter, wie die erste. Die Reaktionen der Chlor-, Brom- und teil-

[1]) Wenn NO_2 den Halogenen nicht gleichgestellt wird, so werden die Nitrobromverbindungen durch die Kurve Nr. 3 charakterisiert.

weise der Jodderivate des Methans und gleichfalls die Reaktionen von Halogenessigsäuren mit Piperidin folgen der Kurve Nr. 2, Fig. 1. Diese Kurve stimmt für Mono- und Dihalogenverbindungen mit der Kurve Nr. 1 überein; hieraus folgt die allgemeine, eine bedeutende Anzahl von Verbindungen umfassende Regel $CX > CX_2$. Diese Regel fanden wir an beinahe 80 Kombinationen bestätigt.

Die folgende Veränderung der Verhältnisse, die für die erste Gruppe festgestellt wurde, ist für die Reaktionen der zweiten Gruppe charakteristisch; die Veränderung betrifft die trisubstituierten Halogenverbindungen: das Aktivitätsmaximum der Kurve Nr. 1 wechselt mit dem Minimum der Kurve Nr. 2 ab. Bei Reaktionen mit anderen Reagenzien kann sich der Charakter der Aktivitätskurve verändern, es kann die Kurve Nr. 1 erscheinen und schließlich die neue Kurve Nr. 3.

Diese Kurve charakterisiert hauptsächlich Reaktionen zwischen $AgNO_3$ sowie Ag mit den Halogenverbindungen des Toluols, der Essigsäure und anderen Derivaten des Methans, mit verschiedenen Substituenten. Die Umkehrung gegenüber der Kurve Nr. 1 zeigt sich bei dem Übergang zu den Dihalogenverbindungen. Die allgemeine Regel, $CX > CX_2$, wird gestört; es wird im Gegenteil $CX < CX_2$ beobachtet. Der Charakteristik dieser Kurve soll die nächste Arbeit gewidmet sein.

Das wären die Tatsachen, die in unserem Laboratorium zur Charakteristik der Polyhalogenverbindungen festgestellt worden sind. Unsere Untersuchungen unterscheiden sich von den früheren Arbeiten über Kinetik, bei denen Gleichförmigkeit festgestellt wurde, insofern als sie die Mannigfaltigkeit der Verhältnisse erweisen. Diese Mannigfaltigkeit folgt dem Gesetz der Periodizität oder der spezielleren Regel der Brechungen des Kurvenverlaufes.

2. Sauerstoffverbindungen

Besonders interessant sind die Tatsachen, die beim Studium der Acetale und Orthoäther festgestellt worden sind. In Übereinstimmung mit der Arbeit Skrabals[1]) haben wir, diese

[1]) Monatsh. f. Chem. **47**, 47 (1926).

Ätherarten mit Essigsäure zersetzend, folgende Aktivitätsverhältnisse festgestellt:

$$CH_3OC_2H_5 < CH_2[OC_2H_5]_2 < CH[OC_2H_5]_3 > C[OC_2H_5]_4$$

Während bei den von uns untersuchten Halogenverbindungen der Umschlag der Verhältnisse schon bei Anhäufung von zwei Halogenatomen beobachtet wurde, wird das Sinken der Aktivität bei dieser Reihe von Sauerstoffverbindungen erst bei Einführung von vier Äthoxylgruppen beobachtet.

Die Notwendigkeit, eine größere Menge von Sauerstoffatomen anzuhäufen, damit ein Fallen der Aktivität eintritt, entspricht auch dem periodischen System der Elemente. Betrachten wir einmal die Anhäufung von Sauerstoffatomen bei verschiedenen polyvalenten Elementen, also die Eigenschaften der Oxyde R_2O, $RO \ldots R_2O_7$.

In Übereinstimmung mit den gebräuchlichen elektrochemischen Anschauungen beobachtet man dann einen ununterbrochenen Übergang von alkalischen zu sauren Verbindungen. Jedoch schwinden bei maximaler Anhäufung von Sauerstoffatomen, also bei RO_4, die sauren Eigenschaften und die Fähigkeit zu hydratisieren bleibt fast gänzlich aus.

3. Das Verdoppeln der Funktionen

Unter den vielen Erscheinungen, die die Anhäufung hervorruft, ist die Verdoppelung der Funktionen besonders interessant:

$$2E \longrightarrow \begin{matrix} E \\ | \\ E \end{matrix}; \quad 2H^mEX^n - 2H \longrightarrow \begin{matrix} H^{m-1}EX^n \\ | \\ H^{m-1}EX^n \end{matrix}$$

Den allgemein angenommenen Anschauungen nach müßte man auf diesem Gebiet eine Verstärkung des Einflusses, der die einfacheren Moleküle charakterisiert, erwarten; in Wirklichkeit wird oft das Gegenteil beobachtet.

Als Beispiel werde ich das Fallen der Aktivität bei folgenden Übergängen anführen:

$$NH_3 \longrightarrow N_2H_4; \quad CH_3NH_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{matrix}; \quad CH_3OH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Unsere ausgleichende Untersuchung der Halogen–Äthanverbindungen mit denen des Methans ergab folgendes. Ich

nehme das Verhalten zu KOH als zu dem Reagenz der wichtigsten ersten Gruppe als Beispiel.

$CH_3X > \begin{matrix}CH_2X\\|\\CH_2X\end{matrix}$ Bei Chlor- und Bromverbindungen, bei Jodverbindungen tritt das Gegenteil ein.

$CH_2X_2 < \begin{matrix}CHX_2\\|\\CHX_2\end{matrix}$ Bei Anhäufung der Halogene tritt eine Umkehrung des Verhaltens ein; das wenig aktive CH_2X_2 geht in das aktivere $\begin{matrix}CHX_2\\|\\CHX_2\end{matrix}$ über und das aktive CHX_3 in das wenig aktive $\begin{matrix}CX_3\\|\\CX_3\end{matrix}$.

$CHX_3 > \begin{matrix}CX_3\\|\\CX_3\end{matrix}$

Zu den Verbindungen mit verdoppelten Funktionen kann man das aus den glänzenden Arbeiten Thieles bekannte System der konjugierten Doppelbindungen rechnen. Bei diesen Verbindungen, ebenso wie bei den zweiwertigen Aminen, Alkoholen und einigen Derivaten des Äthans, treffen wir auf ein Abfallen der gewöhnlichen Aktivität. Hier zeigt sich die Inaktivierung bei dem den Doppelbindungen am nächsten gelegenen Teil des Moleküls, bei der Mitte C= C—C =C. So läßt sich die Regel von Thiele über die Addition an den Stellen 1, 4 erklären. Das ist als Auftreten ein und derselben Gesetzmäßigkeit, welche die Verbindungen mit verdoppelten Funktionen charakterisiert, zu betrachten. Um die Eigenschaften der konjugierten Systeme zu erklären, hat Thiele die Hypothese der Partialvalenzen aufgestellt. Bei anderen Reihen kann man diese Vorstellung nicht anwenden und ihre wissenschaftliche Bedeutung ist augenscheinlich begrenzt.

4. Ungesättigte cyclische Verbindungen

a) Optische Eigenschaften

Wir wollen nunmehr die Wechselwirkung der Doppelbindungen in verschiedenen ungesättigten Verbindungen betrachten.

Der Übergang vom isolierten System —C=C—C—C=C zum konjugierten —C=C—C=C— ist zweifellos mit einem Anwachsen des gegenseitigen Einflusses der Doppelbindungen verbunden. Ebenso unterliegt die Verstärkung der Wechselwirkung der Doppelbindungen beim Übergang zu dem System

—C=C=C, das von Brühl als kumuliertes bezeichnet wird, keinem Zweifel.

Der Übergang zum Benzol bedeutet eine ebensolche Verstärkung der Wechselwirkung dieser Bindungen, da die cyclische Bindung die Doppelbindungen in größere Nähe bringt, indem sie diese in cis-Lage stellt. Die Addition einer neuen Doppelbindung zum aromatischen Ring in α-Stellung ergibt eine neue Konjugation und verwandelt die „neutrale Konjugation" in eine „aktive".

Bei den heterocyclischen Verbindungen Furan, Thiophen und Pyrrol muß man, dank den Molekülgrößen und Winkelverhältnissen, einen noch größeren Einfluß der Doppelbindungen erwarten.

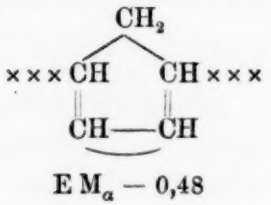
Im Naphthalin endlich befindet sich die mittlere Doppelbindung in Konjugation mit den Doppelbindungen beider Molekülhälften nach der Formel von Erlenmeyer; hier erreicht der gegenseitige Einfluß der Doppelbindungen ihre maximale Größe.

Somit haben wir eine Reihe von Verbindungen vor uns, in deren Molekül die Wechselwirkung der Doppelbindungen fortwährend wächst. Wenn wir nun die Größen der entsprechenden optischen Eigenschaften dieser Verbindungen betrachten, so erhalten wir, indem wir sie zusammenstellen, eine periodische Kurve (Fig. 2).

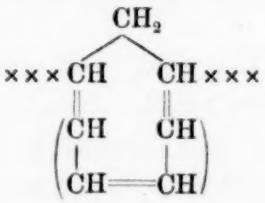
An Hand einiger Beispiele sei mir gestattet, auf manche Vorzüge der von mir benutzten Regel hinzuweisen.

Die Übereinstimmung der optischen Eigenschaften eines kumulierten Systems und des Benzols zeigt die Richtigkeit des Grundgedankens an, die optischen Eigenschaften durch Intensität der Wechselwirkung der Doppelbindungen zu erklären.

Vergleichen wir Cyclopentadien und Tropiliden:



$E M_\alpha - 0{,}48$



$E M_\alpha + 0{,}68$

Nach der Theorie der Partialvalenzen von Thiele, die von einigen Autoren zur Erklärung der optischen Eigenschaften angewandt wird, haben wir hier wie dort eine gleiche Anzahl freier Partialvalenzen. Infolgedessen müßte man gleiche optische Eigenschaften erwarten; das widerspricht jedoch den Ergebnissen der Beobachtung. Die Verschiedenheit der Eigenschaften kann man auch nicht durch ungleiche Spannung erklären, da der Unterschied zwischen den optischen Eigenschaften des Cyclopentans und Cycloheptans gering ist.

$E\Sigma_\alpha$ / $E M_\alpha$	$CH_3.CH{:}CH.CH{:}CH.CH_3$	$+1{,}96$ / $+1{,}49$
$E M_\alpha$	*Tropiliden*	$+0{,}68$
$E M_\alpha$	*Cyclopentadien*	$-0{,}48$
$E M_\alpha$	*Thiophen*	$-1{,}34$
$E M_\alpha$	*Styrol*	$+1{,}1$
$E M_\alpha$	*Naphthalin*	$+1{,}91$

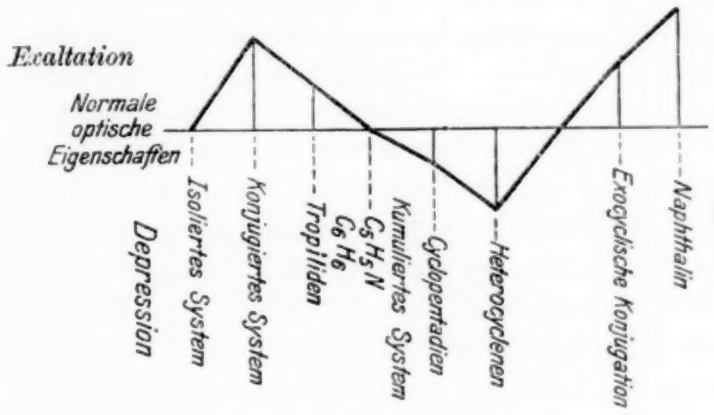


Fig. 2.

Meiner Meinung nach erreicht im Molekül des Tropilidens die Wechselwirkung der Doppelbindungen nicht die charakteristische Größe der aromatischen Substanzen; die Entfernungen haben sich durch die Einführung der Methylengruppen vergrößert; das Tropiliden steht in unserer Reihe links vom Benzol; deshalb zeigt die periodische Kurve, mit der Beobachtung übereinstimmend, Exaltation an.

Im Molekül des Cyclopentadiens ist die Wechselwirkung der Doppelbindungen, dank der geringeren Molekülgröße, stärker als im aromatischen System; es steht rechts vom

Benzol und gehört seiner Lage auf der periodischen Kurve nach in die Gruppe der heterocyclischen Verbindungen; daher Depression.

b) Chemische Eigenschaften

Die Grundlage der periodischen Kurven, welche die optischen Eigenschaften der ungesättigten cyclischen Verbindungen charakterisieren, bildet die anwachsende Stärke der Wechselwirkung von Doppelbindungen; infolgedessen verbindet diese Kurve auch die chemischen Eigenschaften dieser Substanzen zu einem bestimmten System.

Das erste Gebiet der Exaltation entspricht geringen Größen des gegenseitigen Einflusses der Doppelbindungen; die dazu gehörenden Substanzen sind durch chemische Aktivität charakterisiert. Das Anwachsen des gegenseitigen Einflusses von Doppelbindungen führt dann zum Umschlag der Verhältnisse, es treten normale optische Eigenschaften zutage und die Eigenschaften der aromatischen Substanzen: Stabilität und gesättigter Charakter. Das weitere Anwachsen der Wechselwirkung von Doppelbindungen führt in optischer Hinsicht zur Depression, in chemischer, bei einiger Bewahrung von aromatischen Eigenschaften, zu größerer Beweglichkeit und geringerer Stabilität. Schließlich finden wir bei noch größerem gegenseitigen Einfluß der Doppelbindungen eine neue Exaltation und Erhöhung der chemischen Aktivität: Naphthalin.

Überhaupt kann man sagen, daß eine bestimmte Art von Wechselwirkung der Doppelbindungen, die optische Normalität hervorruft, einem aromatischen Charakter entspricht, daß jedoch diejenigen, welche mit dem Anwachsen oder Fallen des gegenseitigen Einflusses der Doppelbindungen auf dem Gebiet der Exaltation oder Depression vorhanden sind, durch größere Beweglichkeit in chemischer Hinsicht charakterisiert werden.

Alle von Bamberger und Thiele festgestellten Gesetzmäßigkeiten bei kondensierten polycyclischen Verbindungen finden gleichfalls in unserem Schema einen Platz.

Bei der α-Stellung dieser Verbindungen ist, dank einer besonderen Art von Konjugation, eine starke Wechselwirkung der Doppelbindungen zu bemerken; sie ist zweifellos höher als

die typisch-aromatische, daraus folgt eine besondere Aktivität dieser Stellen.

Bei der Hydrierung von aromatischen monocyclischen Verbindungen verschwinden allmählich die Doppelbindungen, ihr gegenseitiger Einfluß sinkt und dementsprechend wechselt der aromatische Charakter mit dem alicyclischen ab.

Bei der Hydrierung der aromatischen polycyclischen Verbindungen nimmt diejenige Hälfte, die den Wasserstoff addiert, einen alicyclischen Charakter an; in der anderen Hälfte bleiben alle Doppelbindungen erhalten und infolge des Verschwindens der Konjugation mit der ersten Hälfte fällt die Wechselwirkung der Doppelbindungen bis zu einer typisch aromatischen: es schwinden die Eigentümlichkeiten der polycyclischen Verbindungen.

Wir haben ein bedeutendes Material gesammelt, welches zeigt, daß bei Anhäufung und Annäherung verschiedener Atome und Gruppen deren gegenseitiger Einfluß nicht stabil bleibt, sondern sich verändert, und daß diese Veränderung oft einen periodischen Charakter trägt.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Molekülverbindungen organischer Jodide mit Schwefel[1]

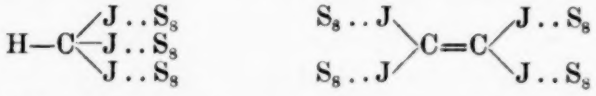
Von

Heinrich Rheinboldt und **Kurt Schneider**

Mit 12 Figuren

(Eingegangen am 16. Oktober 1928)

Im Jahre 1908 beschrieb V. Auger[2]) Verbindungen von Jodoform und Tetrajodäthylen mit Schwefel, in denen auf 1 Jodatom 8 Atome Schwefel entfallen: CHJ_3S_{24} und $C_2J_4S_{32}$. Danach kann man die Verbindungen so formulieren, daß jeweils ein Schwefelmolekül S_8 an ein Jodatom gebunden ist:



Diese Verbindungen sind von besonderem theoretischem Interesse, weil in ihnen die addierten Moleküle an einzelne, bestimmte Atome des addierenden Moleküls gebunden sind. Deshalb haben wir uns eingehender mit der Untersuchung dieser Verbindungen befaßt und versucht, analoge Schwefeladditionsprodukte aufzufinden. Als Methode diente die Aufnahme von Zustandsdiagrammen der binären Systeme, die wir nach dem von uns[3]) ausgebildeten „Auftau–Schmelz-Verfahren" durchgeführt haben.

Die Untersuchung bestätigt zunächst die Existenz der Verbindungen von Jodoform und Tetrajodäthylen mit Schwefel als echte Molekülverbindungen, die im „Auftau–Schmelz-

[1]) Über das Verhalten von Schwefel zu anorganischen Halogeniden werden wir in einer zweiten Abhandlung berichten.

[2]) Compt. rend. **146**, 477 (1908); Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1250.

[3]) H. Rheinboldt, Mariette Kircheisen u. K. Hennig, dies. Journ. [2] **111**, 242 (1925); **112**, 187 (1926); **113**, 199 u. 348 (1926).

Diagramm" durch ein Maximum der Schmelzkurve gekennzeichnet sind. Die präparativ dargestellten Verbindungen fügen sich nach ihren Schmelzdaten in den Kurvenverlauf des Diagramms ein. Die Addition von Schwefel ist beschränkt auf die Jodide; Bromoform und Tetrabromäthylen geben keine entsprechenden Verbindungen. Aber auch bei allen anderen untersuchten Jodiden konnte eine Verbindungsfähigkeit mit Schwefel nicht nachgewiesen werden; die „Auftau–Schmelz-Diagramme" weisen nur ein einziges Eutektikum auf. Nachstehende Zusammenstellung gibt einen Überblick über die untersuchten Halogenderivate:

H_2CJ_2	JCH_2-H_2CJ	
HCJ_3	$JCH=HCJ$	C_6J_6
$HCBr_3$	**$J_2C=CJ_2$**	$[(C_6H_5)_2J]J_3$
	$Br_2C=CBr_2$	
	$J_2C=CJ(NO_2)$	
	$JC\equiv CJ$	

Die beiden von Auger aufgefundenen Verbindungen bleiben also vorläufig als Einzelfälle bestehen und es kann zur Zeit keine Erklärung gegeben werden, worauf die seltsame Additionsfähigkeit von Jodoform und Tetrajodäthylen für Schwefel zurückzuführen ist. Es sei erwähnt, daß Jodoform Antimontribromid nicht zu addieren vermag.[1])

Beschreibung der Versuche

Zu sämtlichen Versuchen wurde reiner krystallisierter Schwefel mit den Schmelzdaten: Auftaup. = 118°, Schmp. = 119° verwendet. Die Gemische der einzelnen Versuche wurden, wenn nichts anderes bemerkt, durch vorsichtiges Verschmelzen der Komponenten in kleinen verschlossenen Röhrchen erhalten.

1. Jodoform und Schwefel

Abbildung 1

Die Schmelzkurve besteht aus drei Ästen, deren mittlerer bei 66 Gew.-Proz. Schwefel und 93° ein Maximum aufweist. Die beiden Eutektika liegen bei 42 und 69% Schwefel mit

[1]) Anorganische Jodide addieren Antimontribromid, wie wir demnächst berichten werden.

den Schmelzpunkten 85° und 91°. Der Verlauf der Auftaukurve weist auf die Verbindung CHJ_3S_{24} (66,2% S) hin. Die nach den Angaben von Auger[1]) in großen Krystallen erhaltene

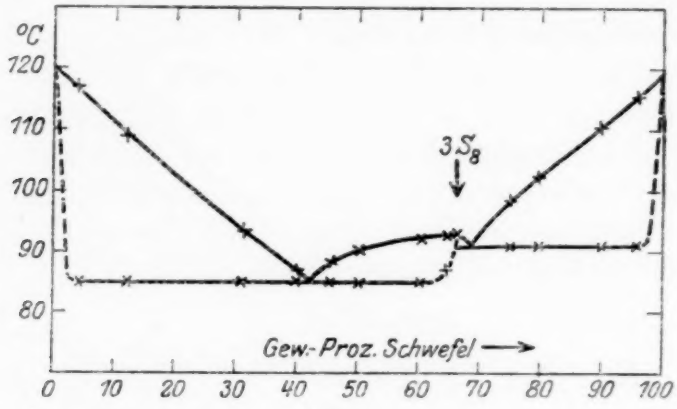


Abb. 1.

Verbindung dieser Zusammensetzung fügt sich mit ihren Schmelzdaten dem Auftau–Schmelz-Diagramm ungezwungen ein.

Nr.	Jodoform g	Schwefel g	Gew.-Proz. Schwefel	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1		—	0,0	119	120
2	0,0960	0,0040	4,0	85	117
3	0,0900	0,0124	12,1	85	109,3
4	0,0748	0,0338	31,2	85	93,5
5	0,0598	0,0398	40,0	85	87
6	0,0544	0,0458	45,7	85	88,5
7	0,0498	0,0502	50,2	85	90
8	0,0404	0,0614	60,3	85	92
9	0,0352	0.0648	64,8	87	92,5
10	Verb. $CHJ_3.3S_8$		66,2	92	93
11	0,0250	0,0754	75,1	91	99
12	0,0204	0,0808	79,8	91	102,5
13	0,0102	0,0910	89,9	91	110,5
14	0,0040	0,0960	96,0	91	115,5
15	—		100,0	118	119

Jodoform wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten.

[1]) Compt. rend. **146**, 478 (1908), Schmp. 93°.

2. Tetrajodäthylen und Schwefel

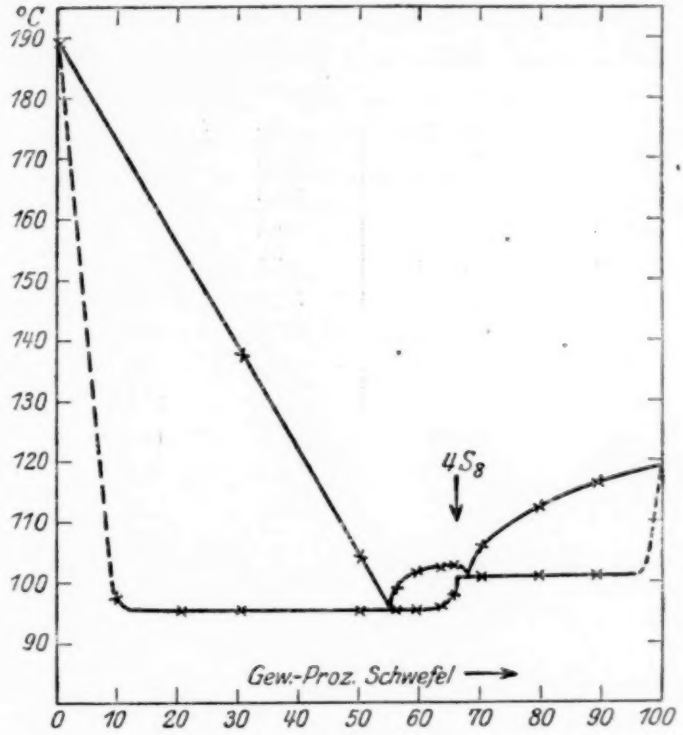


Abb. 2

Das Diagramm weist zwei eutektische Punkte auf bei 54 bzw. 68 Gew.-Proz. Schwefel und 95,5° bzw. 101°. Der von ihnen begrenzte Ast der Schmelzkurve erreicht ein Maximum bei 103° und 66% Schwefel, entsprechend der Verbindung $C_2J_4S_{32}$ (65,9% S). Der Verlauf der Auftaukurve weist auf die Lage der Verbindung hin. Die Schmelzdaten der nach den Angaben von Auger[1]) präparativ dargestellten Verbindung gleicher Zusammensetzung fügen sich dem Auftau–Schmelz-Diagramm zwanglos ein.

Die Gemische der Versuche Nr. 2 und Nr. 3 wurden durch Verreiben der Komponenten gewonnen; bei diesen ließen sich infolge von Zersetzungen die Schmelzpunkte nicht bestimmen. Tetrajodäthylen wurde rein von E. Merck bezogen.

[1]) Compt. rend. **146**, 478 (1908), Schmp. 97—103°.

Nr.	Tetrajodäthylen g	Schwefel g	Gew.-Proz. Schwefel	Auftaupunkt °C	Schmelzpunkt °C
1		—	0,0	188	189
2	0,0904	0,0096	9,6	97,5	—
3	0,0800	0,0208	20,6	95,5	—
4	0,0708	0,0312	30,6	95,5	137,5
5	0,0500	0,0506	50,3	95,5	104
6	0,0450	0,0574	56,1	95,5	99
7	0,0410	0,0600	59,4	95,5	102
8	0,0366	0,0638	63,6	96	102,5
9	Verb. $C_2J_4 . 4S_8$		65,9	98	103
10	0,0300	0,0708	70,2	101	106
11	0,0204	0,0802	79,7	101	112,5
12	0,0106	0,0898	89,4	101	116,5
13	—		100,0	118	119

3. Methylenjodid und Schwefel[1])

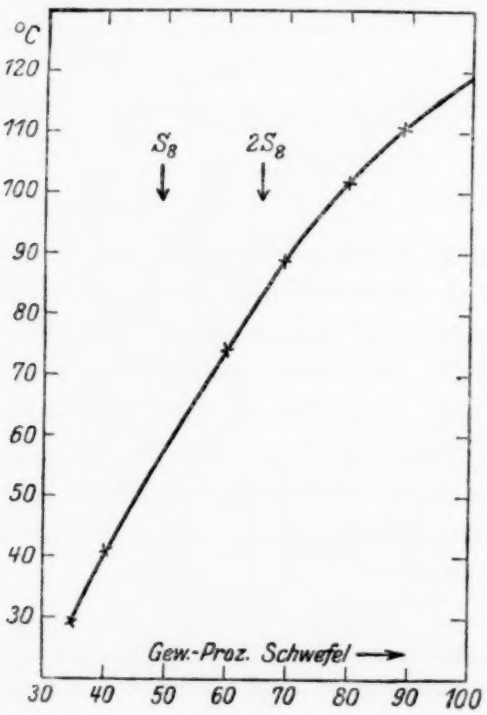


Abb. 3

[1]) Die Daten der Schmelz- und Auftaupunkte dieses und der im folgenden beschriebenen Systeme finden sich in der Dissertation von Kurt Schneider, Bonn 1928.

Von diesem System wurden nur die schwefelreicheren Gemische untersucht, da in diesem Gebiet die Verbindungen mit $1\,S_8$ (48,9 % S) und $2\,S_8$ (65,7 % S) zu suchen sind. Die Schmelzkurve läßt die Abwesenheit einer Verbindung erkennen; auf die Festlegung der Auftaupunkte wurde verzichtet.

Methylenjodid wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt. Die Schmelzpunkte wurden in weiteren Röhrchen bestimmt (Schwefelsäurebad), indem die Schmelze mit einem Stabthermometer durchmischt wurde.

4. 1,2-Dijodäthan und Schwefel

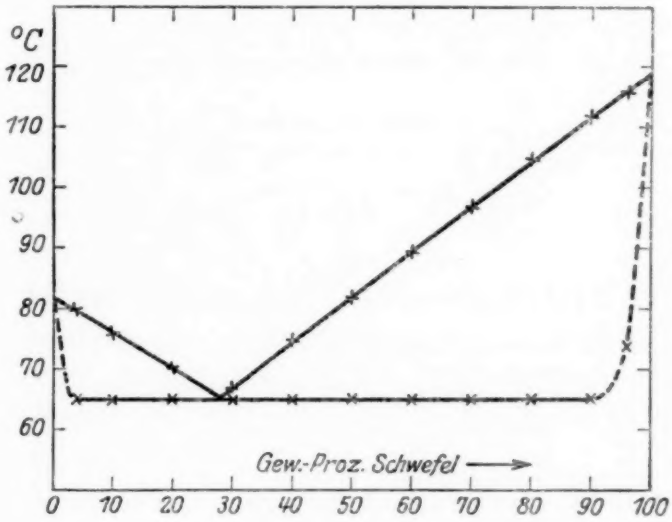


Abb. 4

Das System weist ein einfaches Eutektikum auf bei 28 Gew.-Proz. Schwefel und 65°.

Das Dijodäthan (C. A. F. Kahlbaum) wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

5. Dijodäthylen und Schwefel

Abbildung 5

Die Schmelzkurve besteht aus zwei Ästen, die sich bei 29 Gew.-Proz. Schwefel und 54° schneiden.

Dijodäthylen, dargestellt nach A. Sabanejeff[1]), wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten.

[1]) Ann. Chem. **178**, 118 (1875).

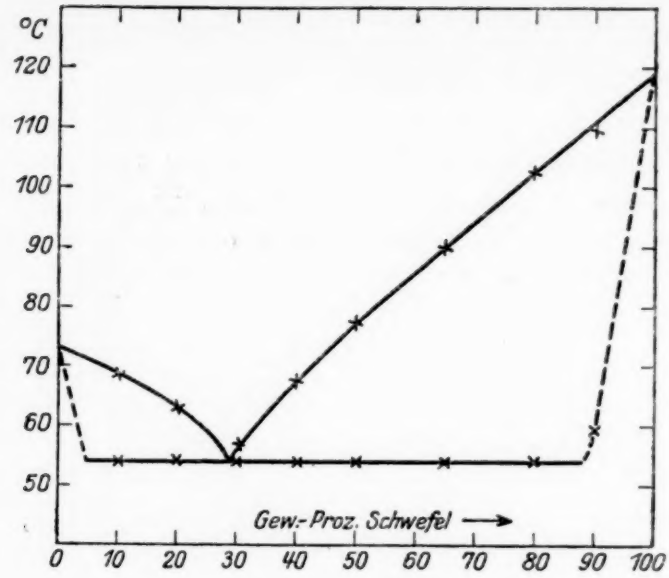


Abb. 5

6. Trijod-nitro-äthylen und Schwefel

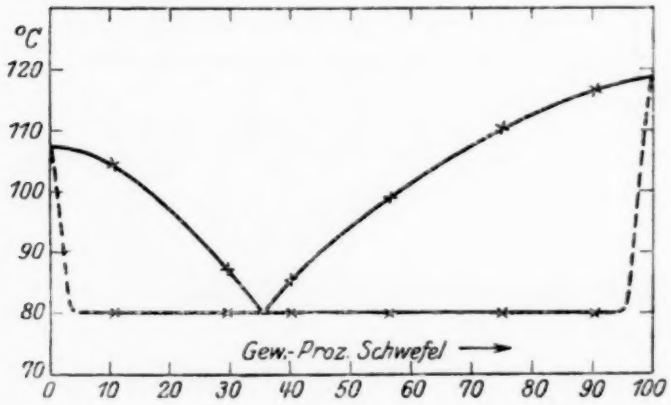


Abb. 6

Das Auftau–Schmelz-Diagramm enthält ein einziges Eutektikum bei 35 Gew.-Proz. Schwefel und 80°.

Trijod-nitro-äthylen, dargestellt durch Behandeln von Dijodacetylen mit rauchender Salpetersäure [1]), wurde durch Umkrystallisieren aus Chloroform unter Zusatz von Ligroin rein erhalten.

---

[1]) J. U. Nef, Ann. Chem. **298**, 346 (1897); H. Biltz u. E. Kedesdy, Ber. **30**, 2191 (1900).

7. Dijod-acetylen und Schwefel

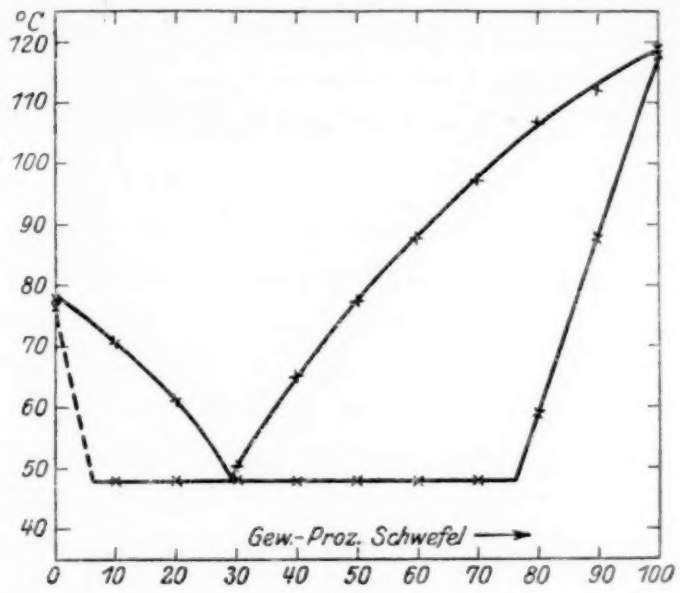


Abb. 7

In dem System liegt ein einfaches Eutektikum vor bei 29 Gew.-Proz. Schwefel und 48°. Der Verlauf der Auftaukurve läßt auf Mischkrystallbildung in den schwefelreichen Schmelzen schließen.

Dijod-acetylen wurde nach den Angaben von H. Biltz und E. Küppers[1]) dargestellt und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

8. Bromoform und Schwefel

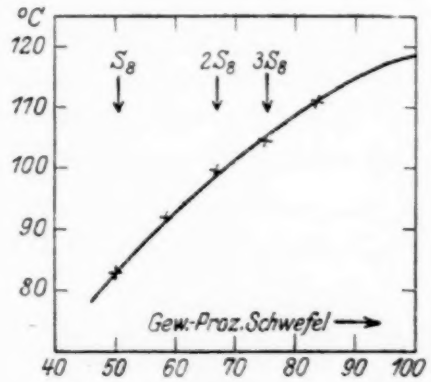


Abb. 8

[1]) Ber. 37, 4415 (1904).

Von diesem System wurden in einem Reihenversuch in dem früher beschriebenen Apparate[1]) nur die Schmelzpunkte der schwefelreicheren Gemische bestimmt. Eine Verbindung beider Stoffe ist nicht nachweisbar.

Bromoform wurde durch Destillation gereinigt; Sdp. 151°.

9. Tetrabromäthylen und Schwefel

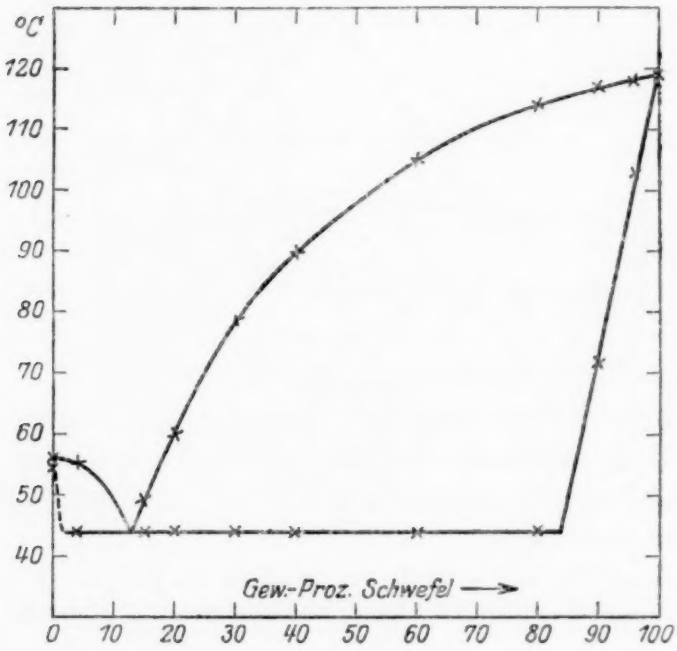


Abb. 9

Dieses System weist zwei Äste der Schmelzkurve auf, die sich in einem eutektischen Punkte bei 13 Gew.-Proz. Schwefel und 44° treffen. Der Verlauf der Auftaukurve deutet auf Mischkrystallbildung in den schwefelreichsten Gemischen.

Tetrabromäthylen, dargestellt nach J. U. Nef[2]), wurde durch Destillation, Sdp. 102° bei 17 mm, und zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten.

---

[1]) H. Rheinboldt, Z. f. angew. Chem. **37**, 960 (1924).
[2]) Ann. Chem. **298**, 333 (1897).

10. p-Dijodbenzol und Schwefel[1])

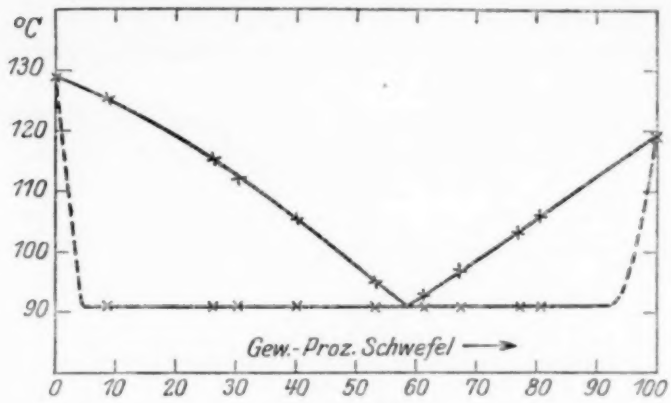


Abb. 10

Das „Auftau–Schmelz-Diagramm" enthält ein einziges Eutektikum bei 58,5 Gew.-Proz. Schwefel und 91°.

11. Hexajodbenzol und Schwefel

Von diesem Komponentenpaar wurden wegen des hohen Schmelzpunktes des Hexajodbenzols im wesentlichen nur die Auftaupunkte bestimmt. Diese liegen für Gemische mit einem Gehalt an Schwefel von 10,0% bei 122° — 20,0% bei 114° — 50,0% bei 114° — 80,0% bei 114° (Schmp. 177°) — 90,0% bei 114° (Schmp. 134°) — 96,0% bei 114° (Schmp. 117°). Der Verlauf der Auftaukurven spricht gegen eine Verbindung beider Komponenten.

Hexajodbenzol wurde nach E. Rupp[2]) dargestellt und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Die Krystalle wurden mehrmals mit Äther gewaschen und im Vakuum über A-Kohle getrocknet.

12. Diphenyljodinium-trijodid und Schwefel

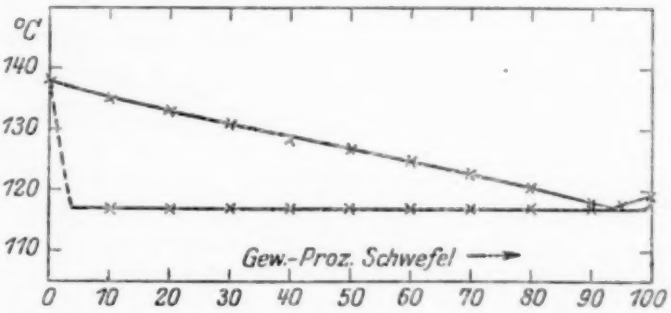


Abb. 11

[1]) Versuchsreihe nach Kurt Hennig, Dissertation Bonn 1925.
[2]) Ber. 29, 1631 (1896).

Das Auftau–Schmelz-Diagramm enthält einen einzigen eutektischen Punkt bei 94 Gew.-Proz. Schwefel und 117°.

Diphenyljodinium-trijodid[1]) wurde durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol rein erhalten.

13. Jodoform und Antimontribromid

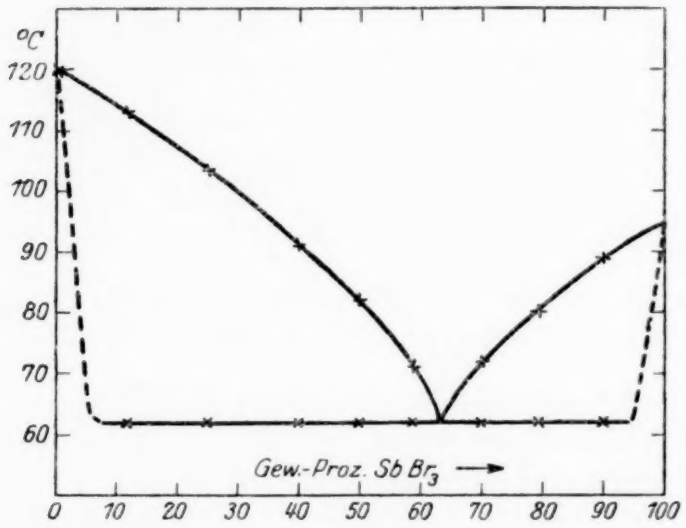


Abb. 12

Die Schmelzkurve dieses Systems besteht aus zwei Ästen, die sich in einem eutektischen Punkte bei 63 Gew.-Proz. Schwefel und 62° schneiden.

Antimontribromid, dargestellt nach Nicklès[2]), wurde durch zweimalige Destillation über metallischem Antimon im Kohlendioxydstrom gereinigt.

---

[1]) Dargestellt nach Chr. Hartmann u. V. Meyer, Ber. **27**, 1594 (1894).

[2]) J. **1862**, 168.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Über organische Quecksilberbasen und ihre Salze

Von

K. H. Slotta und **K. R. Jacobi**

Mit 8 Figuren

(Eingegangen am 20. November 1928)

Allgemeiner Teil

I. Einleitung

Über die Alkyl-quecksilber-basen und deren Salze ist seit ihrer Entdeckung durch Frankland 1853 im Verlaufe der nächsten 30 Jahre von verschiedenen Forschern[1]) gearbeitet worden. Von da ab reizte das Gebiet kaum noch jemanden. Man hatte sich damit abgefunden, daß die einfachen Basen dieser Reihe giftige, ekelhaft stinkende Schmieren wären, mit denen nichts anzufangen ist. Es genügte, daß zur Gewinnung der Alkyl-quecksilber-halogenide einige Methoden beschrieben waren. Ihre geringe Ergiebigkeit und Umständlichkeit störten nicht, denn die Alkyl-quecksilber-salze besaßen weder theoretisches noch praktisches Interesse.

Drei ganz verschiedene Anlässe bewirkten in den letzten 6 Jahren, daß man diesem Gebiete wieder größere Aufmerksamkeit widmete: Ein guter Griff, eine Aussicht und ein Irrtum. Den guten Griff taten zwei Amerikaner, Marvel und Gould[2]),

[1]) a) E. Frankland, Ann. Chem. **85**, 361 (1853); **111**, 57 (1859). b) A. Strecker, Ann. Chem. **92**, 75 (1854). c) Dünhaupt, Ann. Chem. 92, 379 (1854); dies. Journ. [1] **61**, 425 (1854). d) G. B. Buckton, Ann. Chem. **108**, 103 (1858); **109**, 221 (1859); **112**, 220 (1859). e) E. Eichler, Ber. **12**, 1881 (1879). f) M. Seidel, dies. Journ. [2] **29**, 134 (1884).

[2]) a) C. S. Marvel u. V. L. Gould, Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 153 (1922). b) C. S. Marvel, C. G. Gauerke u. E. L. Hill, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 309 (1925).

indem sie ein wirklich brauchbares Verfahren zur Darstellung der Alkyl-quecksilber-bromide und -jodide fanden. Sie setzten nämlich Alkyl-magnesium-halogenid mit Quecksilber-halogenid um. Diese Reaktion verläuft so glatt, daß sie sogar zum Nachweise primärer Alkyl-bromide und -jodide empfohlen werden konnte.

Eine Aussicht für eine interessante Weiterverwendung der Alkyl-quecksilber-salze eröffnete sich durch Arbeiten von Gassner[3]) und Klages[4]), die die Wirkung dieser Körper auf Steinbrand und Gerstenhartbrand untersuchten. Dadurch wurde ein gänzlich neuer Fragenkomplex angeschnitten. Gesetzmäßigkeiten zwischen Konstitution und baktericider Wirkung in der Reihe dieser Salze können aber natürlich erst scharf erfaßt werden, wenn reinste Stoffe der möglichst lückenlosen Kette zur Verfügung stehen.

Der fruchtbare Irrtum schließlich war, daß Enklaar[5]) aus (unreinem!) Methyl-quecksilber-hydroxyd und Blausäure, die auf verschiedene Weise gewonnen war, verschiedene Alkyl-quecksilber-cyanide erhalten zu haben glaubte. Die daran geknüpften Theorien über die Konstitution der Blausäure ließen erwünscht erscheinen, seine experimentellen Funde auf möglichst breiter Grundlage zu prüfen. Nicht Spuren des Methyl-quecksilber-hydroxyds und seiner höheren Homologen, sondern größere Mengen in reinster Form mußten dazu bequem zugänglich gemacht werden.

In unserer, im folgenden niedergelegten Untersuchung haben wir diese Basen und ihre Salze mit Halogenwasserstoff und einigen anderen Säuren lückenlos bis zur n-Heptylverbindung aufgebaut und ihre chemischen, physikalischen und baktericiden Eigenschaften im Zusammenhange mit der Länge der Kohlenstoffkette festgestellt. Denn die verstreuten Angaben der Literatur decken sich, selbst bei den verhältnismäßig am besten zugänglichen Halogeniden weder unter sich, noch mit unseren Beobachtungen genau. Für unsere Untersuchung haben

---

[3]) Gassner, Arbb. biol. Reichsanst. Land- u. Forstwirtsch. **11**, 371 (1923).

[4]) A. Klages, Z. f. angew. Chem. **40**. 559 (1927).

[5]) C. I. Enklaar, Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**, 1000 (1923); **44**, 889 (1925); **45**, 414 (1926).

wir dazu zunächst die n-Alkyl-quecksilber-halogenide vom Methyl- bis zum Heptylkörper aus den Alkyl-magnesium-halogeniden mit Mercuri-halogenid hergestellt.

II. n-Alkyl-quecksilber-halogenide

Um nebeneinander Chlorid, Bromid und Jodid einer Alkyl-quecksilber-base zu erhalten, hätten wir immer von dem entsprechenden Alkyl-halogenid ausgehen und dieses durch Grignardieren und Umsetzen mit Quecksilberchlorid in das Alkyl-quecksilber-halogenid verwandeln können. Was nun aber zunächst die Darstellung der Alkyl-quecksilber-chloride auf diesem Wege anbetrifft, so verläuft nach den Feststellungen von Marvel und Gould[2]) die Umsetzung von Alkyl-magnesium-chlorid mit Quecksilber-chlorid lange nicht so glatt, wie die der Bromide und Jodide.

Auch die Reaktion zwischen Alkyl-magnesium-jodiden und Quecksilber-chlorid hätte Schwierigkeiten geboten. Hinkel und Angel[6]) fanden nämlich, daß man bei der Umsetzung von Methyl-magnesium-jodid mit Mercuri-chlorid zunächst eine Doppelverbindung von einem Mol Methyl-quecksilber-chlorid mit 2 Mol Methyl-quecksilber-jodid im Gemische mit etwas Methyl-quecksilber-chlorid erhält. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, ließen sie lieber auf das Methyl-magnesium-jodid Quecksilber-jodid einwirken. Doch auch so erhält man nur schwer ganz reine Produkte, weil man überschüssiges Quecksilber-jodid, das sich auch etwas in Alkohol löst, nicht ganz leicht vom Alkyl-quecksilber-jodid trennen kann. Wir waren auf diese Schwierigkeit gelegentlich einiger Vorversuche gestoßen, als wir ebenso wie Hinkel und Angel zuerst auf Methyl-magnesium-jodid Mercuri-chlorid hatten einwirken lassen. Dabei entsteht nämlich durch Nebenreaktion auch immer noch etwas Mercuri-jodid, das aus dem angeführten Grunde die Reinigung der Reaktionsprodukte erschwerte.

Es blieb also nur übrig, von den Alkyl-magnesium-bromiden auszugehen und diese mit Mercuri-bromid umzusetzen.

---

[6]) L. E. Hinkel u. Th. H. Angel, Journ. Chem. Soc. London 1927, S. 1948.

Sie sind reaktionsfähig genug, es ist nur ein Anion vorhanden, Mercuri-bromid ist in Alkohol praktisch unlöslich; alle Komplikationen werden somit glücklich vermieden. Es hat sich auch wirklich gezeigt, daß sich auf diese Weise ganz reine Alkyl-quecksilber-bromide in guter Ausbeute gewinnen lassen. Aus ihnen kann man dann leicht, wie wir fanden, die Chloride und Jodide in vorzüglicher Reinheit darstellen.

Als Ausgangsmaterial dienten also die Alkyl-bromide, die aus den Alkoholen mit Kalium-bromid und Schwefelsäure, ähnlich wie es Bygdén[7]) für die Herstellung des Methylbromids angegeben hat, leicht darstellbar sind. Die Ausbeuten lagen bei den niederen Gliedern bei 85%, fielen bei Amyl- auf 75%, bei Hexyl- auf 71% und betrugen beim Heptylbromid nur noch 56% der Theorie. Für die höheren Glieder ist es vorteilhafter, den Alkohol mit Bromwasserstoff in der Sektflasche zu sättigen und im Wasserbade bis zur Schichtentrennung zu erhitzen. So läßt sich auch bei ihnen die Ausbeute bis zu 90% der Theorie steigern.[8]) Das Cetyl-bromid wurde aus Cetyl-alkohol mit Brom und Phosphor in 85 prozent. Ausbeute erhalten.[9])

Die zu diesen Darstellungen benötigten Alkohole waren bis auf den n-Amyl- und den n-Heptyl-alkohol leicht zu beschaffen. Die Darstellung des n-Amyl-alkohols wurde zunächst so versucht, daß n-Butyl-magnesium-bromid durch Kohlensäure in die n-Valerian-säure übergeführt wurde; dabei wurden aber nur 3% Ausbeute erzielt. Noch schlechter gelang die Veresterung zum Äthyl-ester und die Reduktion des Esters mit Natrium in Alkohol zum n-Amyl-alkohol nach Bouveault-Blanc. Ausbeuten bis zu 30% erzielten wir schließlich, als wir n-Butyl-magnesium-bromid mit Trioxy-methylen in Äther umsetzten. Nach einer Angabe von Bourgom[10]), auf die wir erst später aufmerksam wurden, soll es aber sogar möglich sein, bei dieser Reaktion durch Arbeiten in Methylal Ausbeuten bis zu 70% d. Th. zu erzielen. Wir gedenken anderenorts auf unsere

---

[7]) A. Bygdén, dies. Journ. [2] **83**, 421 (1911).
[8]) A. Lieben u. A. Rossi, Ann. Chem. **158**, 161 (1871).
[9]) F. Fridau, Ann. Chem. **83**, 15 (1852).
[10]) A. Bourgom, Bull. Soc. chim. Belg. **33**, 101 (1924).

Erfahrung bei der Herstellung des n-Amyl-alkohols zurückzukommen.

Zur Gewinnung von n-Heptyl-alkohol wurde aus Ricinusöl bei Unterdruck Önanthol abgespalten und dieses nach der älteren Methode von Jourdan[11]) mit Natrium-amalgam reduziert. Nach einer neueren Vorschrift[12]) hatten wir nur geringe Ausbeuten erzielt.[13])

Die Alkyl-bromide wurden in bekannter Weise grignardiert. Bei der Grignardierung mit Methyl-bromid, die sehr glatt verläuft, konnte mit Hilfe einer Meßbombe[14]) die Menge ohne jeden Verlust dosiert werden. Zu den über Glaswolle filtrierten (die Filtration ist unbedingt nötig) Grignard-Lösungen wurde dann langsam unter Umschütteln 1,1 Mol Mercuri-bromid gegeben. Ein vorheriges Pulvern des Mercuri-bromids ist unnötig. Stellt man es selbst her, muß man nur durch Rühren während des Umlösens die Krystallisation so stören, daß es als feines Pulver anfällt. Das käufliche Produkt ist meistens genügend fein krystallisiert.

Bei der Umsetzung der Grignard-Lösung mit Mercuribromid ist besonders angenehm, daß gerade dieses Quecksilbersalz in Blättchen krystallisiert, die leicht im Äther schwimmen. Deshalb kann man es durch einfaches Umschütteln in Bewegung halten, während das derbere Mercuri-chlorid sofort zu Boden sinkt, einen Kuchen bildet und sich auch bei stetem Rühren nicht zur völligen Umsetzung bringen läßt.

Nach beendeter Reaktion wurde etwas Wasser hinzugegeben, der Äther abdestilliert, und das primäre Umsetzungsprodukt mit Wasser vollkommen zersetzt. Durch zweimaliges Auskochen der filtrierten Abscheidung mit leicht angesäuertem Wasser erhält man ein reines, wenn auch meist graues Rohprodukt in Ausbeuten von 50—90% d. Th. Während die Beseitigung von überschüssigem Mercuri-chlorid oder -jodid schwer ist, läßt sich das in heißem Wasser gut lösliche Mercuribromid auf diese Weise leicht entfernen. Mercuri-bromid

---

[11]) F. Jourdan, Ann. Chem. 200, 101 (1880).

[12]) Organic Syntheses VI, 52 (New York, Wiley-Sons, 1926).

[13]) Für die mühevolle Darstellung dieser Alkohole sind wir Herrn cand. chem. Martius, Heller und Ruppelt zu Dank verpflichtet.

[14]) K. H. Slotta, Z. f. angew. Chem. 40, 1341 (1927).

erweist sich bei weitem als der geeignetste Quecksilberüberträger.

Für eine glatte Umwandlung der gewonnenen Alkyl-quecksilber-bromide in die -chloride und -jodide war nun folgendes von ausschlaggebender Bedeutung. Wir beobachteten, daß man sehr reine Lösungen der freien Alkyl-quecksilber-basen erhält, wenn man die Alkyl-quecksilber-bromide mit etwa 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge ungefähr $^1/_4$ Stunde kocht. Wir stellten uns auf diese billige und einfache Weise die Basen-Lösungen her, filtrierten sie von dem entstandenen Kalium-bromid und etwas quecksilber-haltigen Zersetzungsprodukten ab, und fällten mit Chlor- und Jodwasserstoffsäure — bei den höheren Gliedern in der Hitze — die Chloride oder Jodide aus. Die gebildeten Salze wurden mit reichlich Wasser aufgeschlämmt, abgesogen und ebenso wie die Bromide aus Äthanol umgelöst; sie waren dann vollständig rein.

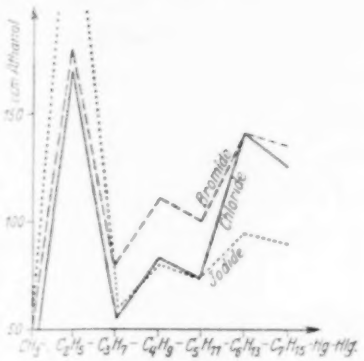
Die Alkyl-quecksilber-chloride, -bromide und -jodide krystallisieren sämtlich in Blättchen und sehen sehr ähnlich aus. Die Anfangsglieder riechen unangenehm und verursachen Kopfschmerz; etwa von den Butyl-Verbindungen ab läßt der Geruch nach. Alle Salze sind lichtbeständig, mit Ausnahme des Methyl-quecksilber-jodids, das sich langsam gelb färbt. Bei dem reinen Äthyl-quecksilber-jodid konnten wir eine Lichtunbeständigkeit, wie sie Strecker[1b]) angibt, nicht feststellen.

Das Analysieren der Substanzen ist verhältnismäßig einfach; sie wurden nach Liebig verbrannt. Es ist nur nötig, eine reduzierte kalte Kupferspirale am Ende des Rohres vorzulegen, von der das niedergeschlagene Wasser ohne Quecksilber-Verdampfung zum Schluß der Verbrennung bei etwas Vorsicht restlos leicht überzutreiben ist.

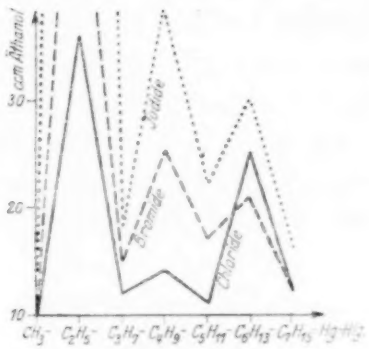
Die Halogen-salze sind in Chloroform sehr leicht, in Alkohol und Äther gut und in den anderen organischen Lösungsmitteln zu einem gewissen Teile löslich. Quantitative Löslichkeitsbestimmungen in Äthanol und Chloroform ergaben folgende Löslichkeitskurven (Kurve 1—3).

Das, was bei allen diesen Schaulinien auf den ersten Blick am meisten auffällt, ist die Regelmäßigkeit des Alternierens der Löslichkeit zwischen den Stoffen mit gerader und denen mit ungerader Kohlenstoffanzahl. Dieser gesetzmäßige Wechsel

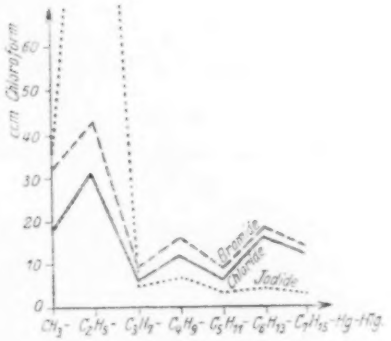
in der Reihe der Alkyl-quecksilber-salze ist hier, wie in anderen homologen Reihen, eine Eigenschaft der festen Phase, wie die Löslichkeit auch.



Kurve 1
Löslichkeit von je 1 g n-Alkyl-quecksilber-halogenid in Äthanol von 18°



Kurve 2
Löslichkeit von je 1 g n-Alkyl-quecksilber-halogenid in Äthanol von 78°

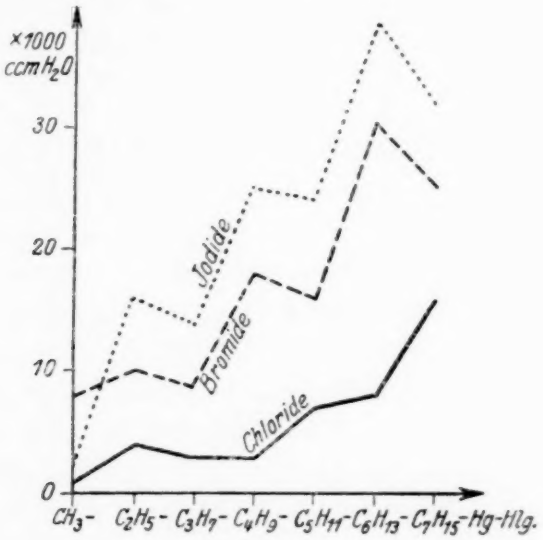


Kurve 3
Löslichkeit von je 1 g n-Alkyl-quecksilber-halogenid in Chloroform von 18°

Man müßte im übrigen erwarten, daß die Löslichkeit der Halogenide in organischen Lösungsmitteln immer mehr zunehme, je länger die Kohlenstoff-kette, also je „organischer" die Molekel wird. Im ganzen müßten also die Kurven fallen. Denkt man sich zur Beurteilung zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Kurvenwerten einen Mittelwerts-punkt, dann ist eine fallende Tendenz einer so gewonnenen Mittelwerts-kurve allenfalls bei den Bromiden und Jodiden des Kurvenblattes 2 festzustellen. In zimmerwarmem Alkohol und Chloroform ist (Kurve 1 und 3) vom Propyl-körper an im Gegenteil sogar fast

stets eine immer geringer werdende Löslichkeit festzustellen. Daß übrigens die Anfangsglieder Unregelmäßigkeiten zeigen, ist nicht überraschend.

Im Wasser lösen sich die Alkyl-quecksilber-halogenide äußerst wenig. Für quantitative Löslichkeitsbestimmungen ist sehr erschwerend, daß sie mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Zur exakten Messung der Desinfektionskraft war es aber natürlich nötig zu wissen, welche Konzentrationen gesättigte wäßrige Lösungen der Halogenide haben. Zur Bestimmung der Löslichkeit bei 100° verfuhren wir in der Weise, daß wir zu seiner gewogenen,

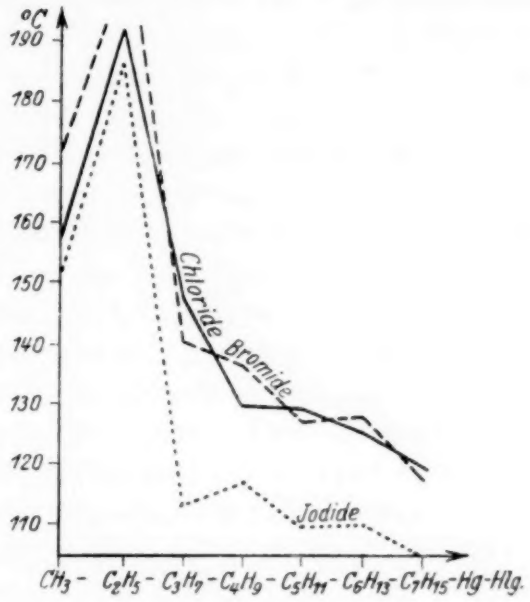


Kurve 4
Löslichkeit von je 1 g n-Alkyl-quecksilber-halogenid in Wasser von 100°

geringen Substanzmenge kleine Wassermengen durch den Kühler gaben und den Augenblick der Lösung beobachteten. So erhielten wir die Werte der Kurve 4, die wieder ein deutliches Alternieren zeigen. Die Glieder mit gerader Kohlenstoffzahl lösen sich immer schwerer als die mit ungerader. Nur bei der Kurve der Chloride ist das nicht so deutlich. Im ganzen nimmt die Wasserlöslichkeit regelmäßig ab, je geringer der Einfluß der hydrophilen Quecksilber–Halogen-Gruppe auf das Gesamtmolekül wird.

Die Schmelzpunkte der Stoffe sind im Kurvenblatt 5 zusammengestellt. Auch hier tritt, zumal im Anfang beim Methyl-

und Äthylkörper, das Alternieren stark zutage, verwischt sich dann bei den höheren Gliedern besonders in der Chlorid- und Bromidreihe mehr und mehr.



Kurve 5
Schmelzpunkte der n-Alkyl-quecksilber-halogenide

Merkwürdigerweise scheint nach den bisherigen Versuchen auch eine Eigenschaft der Alkyl-quecksilber-halogenide zu alternieren, bei der es sich nicht um den festen Aggregatzustand oder das System Fest–Flüssig handelt; das ist die Desinfektionskraft der Lösungen. Rein qualitativ zeigte sich[15]), daß die höheren Glieder der Reihe viel weniger wirksam als die niederen sind; und daß die Chloride am besten, die Bromide etwas und die Jodide kaum noch Desinfektionskraft besitzen. Zu etwas exakteren Messungen stellten wir uns gesättigte Halogenid-Lösungen her, indem wir heiß gesättigte Lösungen auf Zimmertemperatur abkühlten und entsprechende Mengen abpipettierten. Wenn man mit Staphylokokken getränkte Leinenläppchen mit diesen Halogenid-Lösungen stehen

[15]) Für die freundliche, sachgemäße Durchführung dieser vorläufigen Prüfungen danken wir Frl. Priv.-Doz. Dr. Meissner im Hygienischen Institute der Universität Breslau bestens. Sie wird ausführlich anderen Ortes darüber berichten.

läßt, die Läppchen nur mit Wasser auswäscht und dann in Bouillon überführt, dann beobachtet man, daß alle Substanzen der Reihe — mit Ausnahme der Heptyl- und Naphthyl-Verbindungen — eine stark entwicklungshemmende Wirkung auf die Bakterien ausüben. Das bedeutet aber noch nicht, daß die Staphylokokken in der Einwirkungszeit wirklich abgetötet sind.

Klare Versuchsergebnisse über diese Fragen wurden erst erhalten, als die Lösungen mit den infizierten Läppchen 15 Min. in Berührung gelassen, dann zur Vernichtung des zu prüfenden Stoffes 3 Minuten mit Ammonium-sulfid-Lösung ausgewaschen, zwischen Filtrierpapier getrocknet und schließlich mit destilliertem Wasser nachgespült wurden. Nur durch Ammoniumsulfid-Lösung sind anscheinend die minimalen Spuren der Alkyl-quecksilber-halogenide von den Bakterien nach einer bestimmten Einwirkungszeit wieder zu entfernen; Versuche mit Alkohol oder Ligroin ergaben kein eindeutiges Ergebnis.

Nach der Ammonium-sulfid-Behandlung wurden die Leinenläppchen in Bouillon übertragen; es zeigte sich nun, daß in den Versuchen, wo mit Äthyl-, Butyl- und Hexyl-quecksilberchlorid-Lösungen gearbeitet worden war, die Bakterienkulturen durch die viertelstündige Einwirkung keineswegs abgetötet sind; denn es setzte sofort oder sehr bald ein Weiterwachstum ein. Dagegen konnte man erst nach 10 Tagen wieder Staphylokokken in den Röhrchen beobachten, die mit Methyl-, Propyl- oder Amyl-quecksilber-chlorid desinfizierte Bakterienkulturen enthielten. Methyl- und Propyl-quecksilberbromid hatten bei weitem keine so gute, aber doch eine deutlich größere Desinfektionswirkung als die Äthyl- und Butylquecksilber-bromide.

Diese Versuche können nur als Vorversuche gewertet werden. Eine eingehende bakteriologische Untersuchung wird diese interessanten Erscheinungen weiter klären müssen. Auch sind Versuche über eine Anwendung der Präparate in der Praxis im Gange.

III. Eine neue Methode zur Gewinnung der freien organischen Quecksilber-basen

Wir haben gesehen, daß sich das Halogen aus dem n-Alkylquecksilber-halogeniden verhältnismäßig leicht durch Ätzalkalien

abspalten läßt. Es erschien uns deshalb möglich, auf diesem Wege zu den freien Basen zu gelangen und sie auch in krystallisiertem Zustande zu erhalten. Krystallin war früher nur ein höheres Glied der Kette, das n-Octyl-quecksilber-hydroxyd von Eichler[16e]), durch Abspaltung des Halogens mit Silberoxyd erhalten worden.

Die Anfangsglieder der Reihe waren nur in Lösung und im Falle des Äthyl-Körpers als Öl bekannt. Seidel[16f]) hatte Methyl- und Äthyl-quecksilber-hydroxyd-Lösungen mit Kaliumpermanganat dargestellt. Hein und Meininger[16]) gewannen später mit Silber-oxyd aus Methyl- und Äthyl-quecksilber-jodid Lösungen der Basen für ihre Leitfähigkeitsmessungen. Dünhaupt[16c]) spaltete das Halogen aus Äthyl-quecksilber-chlorid mit Silber-oxyd ab, dunstete die Lösung bei Unterdruck ein und erhielt ein Öl, dessen Eigenschaften er aber schon sehr zutreffend beschreibt.

Auch aus dem Äthyl-quecksilber-jodid gewann Bredig[17]) nur eine unreine, ölige Base, deren Leitfähigkeit in Wasser er maß. Wie wir feststellten, ist das Äthyl-quecksilber-hydroxyd als der zersetzlichste Körper der Reihe nach diesem Verfahren wirklich nur als Öl zu erhalten. Selbst bei den anderen Basen der Reihe ist die Verwendung von Silber-oxyd zur Darstellung nicht sehr zweckmäßig. Spuren von Silber, bzw. Silber-oxyd in sonst nicht wahrnehmbarer Menge üben auf die freien Basen einen zersetzenden Einfluß aus. Geht man noch dazu von den Jodiden aus, so ist es außerdem noch schwierig, das Silberjodid zu entfernen, das infolge seiner Alkohol-löslichkeit beim Umlösen in Spuren bleibt und für die Krystallisationsfähigkeit der Basen sehr schädlich ist. Übrigens bewirkten auch winzige Quecksilbertröpfchen einen weitgehenden Zerfall, es ist also nicht verwunderlich, daß die früheren Autoren die Basen nur als Öle in Händen hatten.

Aber der Methylkörper ist trotz allem vor 6 Jahren auf diese Weise in festen, wenn auch noch unreinem Zustande erhalten worden. Es gelang Cannon Sneed und Maynard[18])

[16]) F. Hein u. H. Meininger, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **145**, 95 (1925).

[17]) G. Bredig, Z. f. physik. Chem. **13**, 303 (1894).

[18]) M. Cannon Sneed und J. L. Maynard, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2942 (1922).

ihn aus der mit Silber-oxyd geschüttelten methylalkoholischen Lösung des Jodides mit Äther auszufällen. Enklaar[5]) bekam anscheinend ebenso das Methyl-quecksilber-hydroxyd, ohne eine nähere Angabe über seine Abscheidung zu machen. Wöhler und Roth[19]) erhielten die Base durch Eindunsten der Lösung bei Unterdruck.

In der neuesten Arbeit über die Darstellung des krystallisierten Methyl-quecksilber-hydroxyds haben Hinkel und Angel[6]) die ölige Base durch Lösen in einem Gemisch von Äthanol und Chlorbenzol und Abdunsten des Alkohols bei Unterdruck in reinerer Form erhalten. Ihr Präparat schmilzt 10° höher als das von Enklaar. Über seinen Schmelzpunkt erhitzt, soll es explosiv sein. Gerade diese Untersuchung, die ziemlich gleichzeitig mit unserer Arbeit ausgeführt wurde, und deren Ergebnisse wir beim Nacharbeiten bestätigen konnten, zeigt, wie unmöglich es trotz aller Bemühungen ist, reine Basen auf dem bisher beschrittenen Wege herzustellen. Das Methyl-quecksilber-hydroxyd z. B. schmilzt in Wirklichkeit um 30° höher, und von einem „Detonieren" ist keine Rede.

Ätzalkalien zur Abspaltung des Halogens zu verwenden, schien zuerst bedenklich. Wohl ist das Verfahren bei verschiedenen anderen Alkyl-metall-halogeniden mit Erfolg benutzt worden[16. 20]); ob aber die weniger beständigen Quecksilber-verbindungen dabei standhalten würden, war zweifelhaft. Nach mancherlei Mißerfolgen fanden wir, daß 40-prozent. methylalkoholische Kalilauge bei 80° dafür geeignet ist. Als Krystallisationsmittel benutzten wir schließlich Pyridin; Wasser und Alkohol lösen viel zu stark. Wir verfuhren wie folgt, wobei im Durchschnitt 50% der berechneten Ausbeute erhalten wurde.

n-Alkyl-quecksilber-bromid wird mit der dreifachen Menge 40-prozent. methyl-alkoholischer Kalilauge 15—30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, so daß sich alles Bromid umsetzt. Man erkennt dies an der völligen Schwarzfärbung des Niederschlages. Durch geringe Zersetzung entsteht metallisches Quecksilber. Dann saugt man von dem gebildeten Kalium-bromid

[19]) L. Wöhler u. J. F. Roth, Chem.-Ztg. 50, 782 (1926).

[20]) a) J. Shukoff, Ber. 38, 2691 (1905). b) E. Krause u. E. Pohland, Ber. 55, 1283 (1922).

und den Zersetzungsstoffen in der Wärme ab und gibt etwas Wasser zu der methyl-alkoholischen Lösung. Nun wird bei 60° bei Unterdruck eingeengt, wobei sich die Base als Öl unter der Kalilauge abscheidet. Diese Trennung wird durch den empfohlenen Zusatz von etwas Wasser außerordentlich erleichtert, so daß dieser Kunstgriff bestens empfohlen sei. Die Lauge wird abgetrennt. Das Öl erstarrt dann meist beim Kühlen mit Eis und Kochsalz. Man nimmt das Rohprodukt mit Pyridin auf, erwärmt auf 60—80°, wobei unter Umständen noch etwas Kalilauge als schwerere Schicht am Boden bleibt, filtriert durch eine Glasfritte von etwas noch vorhandenem Quecksilber ab und dampft bei Unterdruck im Claisen-Kolben zur Trockene. Die meist in langen Nadeln krystallisierten Basen kann man noch einmal mit frischem Pyridin genau so behandeln. Schließlich wird die Krystallmasse zur Entfernung anhaftenden Pyridins mit absolutem Äther durchgeschüttelt. Sollte aus Pyridin ein Öl kommen, wie das bei manchen Stoffen der Fall ist, so muß man so viel Äther nehmen, daß Lösung eintritt; beim Wegdunsten des Lösungsmittels bei Unterdruck in der Kälte bekommt man auch in solchen Fällen schöne Kristalle.

Die allgemeine Anwendbarkeit der Methode wurde dadurch erprobt, daß außer dem Methyl- bis n-Heptyl-quecksilber-hydroxyd noch das n-Cetyl-quecksilber-hydroxyd dargestellt und auch aromatische Quecksilberbasen, so z. B. das Phenyl-quecksilber-hydroxyd und das noch unbekannte α-Naphthyl-quecksilber-hydroxyd gewonnen wurden.

Die Anfangsglieder der aliphatischen Alkyl-quecksilber-basen zeigen eine ganz besonders geringe Krystallisationsfähigkeit Sie zerfließen an feuchter Luft und auch im Phosphor-pentoxyd-Exsiccator, lassen sich aber gut in Glasschliff-Flaschen aufbewahren. Es scheint also für ihre Haltbarkeit wichtig, daß der Luftraum über ihnen mit ihrem eigenen Dampfe gesättigt ist. Die Löslichkeiten in Methanol, Äthanol und Äther sind annähernd gleich und sehr groß. Löslich sind sie auch in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Die Wasserlöslichkeit fällt sehr stark mit der wachsenden Kohlenstoffkette, so daß die Heptyl-base nur noch wenig, und die Cetyl-base überhaupt nicht in Wasser löslich ist. Die äthyl-alkoholischen

Base-Lösungen zersetzen sich unter Umständen, wie schon Dünhaupt[16]) fand.

Die Lösungen reagieren gegen Lackmus, Methyl-orange und Methyl-rot alkalisch, gegen Phenol-phthalein sauer.[18]) Man kann die Basen z. B. glatt mit Salzsäure und Methyl-rot als Indikator titrieren. Regelmäßigkeiten, die wir in den Schmelzpunktskurven der Halogenide dieser Reihe feststellen konnten, treten bei den Basen nicht klar zutage. Die Methyl-Verbindung setzt mit sehr hohem Schmelzpunkte ein und bis zur Amyl-base fällt der Schmelzpunkt, um dann wieder langsam zu steigen. Der Äthyl-Körper fällt aus der Reihe heraus. Das Äthyl-quecksilber-hydroxyd schmilzt ebenso auffallend niedrig, wie die Äthyl-quecksilber-halogenide hoch schmelzen.

Auf der Haut erzeugen die Basen schwere Ätzwunden, die unter Umständen zur Eiterung führen und vor allem schwer vernarben. Die Inkubationszeit beträgt etwa 6 Stunden; dann sieht man rote Flecken, an deren Stelle während der nächsten 12 Stunden — das ist die schmerzhafteste Zeit — große Blasen entstehen. Die ätzende Wirkung der Basen nimmt mit steigender Kohlenstoffkette ab, so daß man bei sauberem und vorsichtigem Arbeiten unbedingt nur beim Umgehen mit dem Methyl, Äthyl- und Propyl-Körper Gummihandschuhe benötigt. Die desinfizierende Wirkung der Basen ist geringer als die der Halogenide. Doch sind darüber die Versuche noch nicht abgeschlossen. Sicher ist nur, daß gleich konzentrierte Lösungen der Methyl-, Propyl- und Butyl-base viel wirksamer als die der Äthyl-base sind.

Der Geruch nimmt mit steigender Kohlenstoffanzahl ab, bei den Anfangsgliedern bis etwa zur Butyl-base ist er widerlich süß und erregt Übelkeit. Der Gestank der Äthyl-base ist am ekelhaftesten.

Die Analyse wurde wie bei den Halogeniden ausgeführt. Zur Kontrolle wurde noch das Quecksilber bestimmt, wozu die Base in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Steigrohre in Wasser gelöst und durch halbstündiges Kochen mit Königswasser zerstört wurde. Das Mercuri-sulfid wurde dann aus alkalischer Lösung gefällt.[21]) Dabei ist zu beachten, daß man

[21]) Siehe dazu A. Strecker u. W. Scharfenberg, Ber. 38, 3867 (1905).

namentlich bei den höheren Gliedern lange genug mit Königswasser behandelt, da man sonst zu kleine Quecksilberwerte erhält. Auf diese Weise ließen sich die Analysen der Basen trotz ihrer Luftempfindlichkeit mit genügender Genauigkeit durchführen, wenn auch die Fehlergrenzen etwas weiter gezogen werden mußten.

Abschließend könnte man nach allem bisher Gesagten vielleicht zunächst meinen, daß das Äthyl-quecksilber-hydroxyd in seinen Eigenschaften aus der Reihe herausfällt. Es krystallisiert am schwersten, hat den tiefsten Schmelzpunkt, den stärksten Geruch und auffallend geringe Desinfektionswirkung. Doch werden wir auf diesen Punkt noch zurückkommen müssen. Im übrigen kann man an den charakteristischen Eigenschaften der Basen kein deutliches Alternieren erkennen. Man beobachtet nur ein Abklingen mit wachsender Kohlenstoffkette.

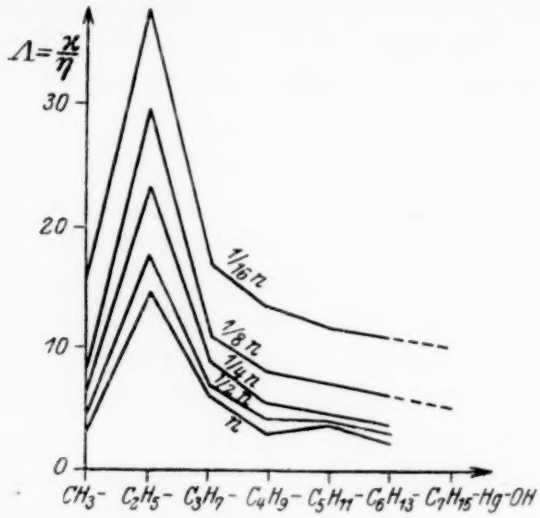
IV. Messung der Leitfähigkeit der n-Alkyl-quecksilber-hydroxyde

Da es zum ersten Male geglückt war, die Alkyl-quecksilber-basen rein zu isolieren, erschien es wichtig, ihre molekulare Leitfähigkeit in Wasser und in einem nichtwäßrigen Lösungsmittel möglichst genau zu ermitteln. Die Basen sind an sich sehr schwach, viel schwächer als man denken sollte und auch gedacht hat. Aber die Leitfähigkeitsbestimmungen lassen sich mit ihnen sehr genau durchführen, zumal die Gefahr der Carbonatbildung sehr gering ist.

Von vornherein ließ sich folgendes vermuten: je größer der negativ einwertige Alkylrest wird, um so geringer wird seine Ladungs-Dichte und seine abstoßende Wirkung auf das Hydroxyl. Also müßte die Dissoziation mit Längerwerden der Kohlenstoffkette und damit auch die molekulare Leitfähigkeit abnehmen. Außerdem werden natürlich die Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkyl-quecksilber-ionen immer geringer, je größer diese werden, so daß die Leitfähigkeit auch deshalb sich verkleinern müßte.

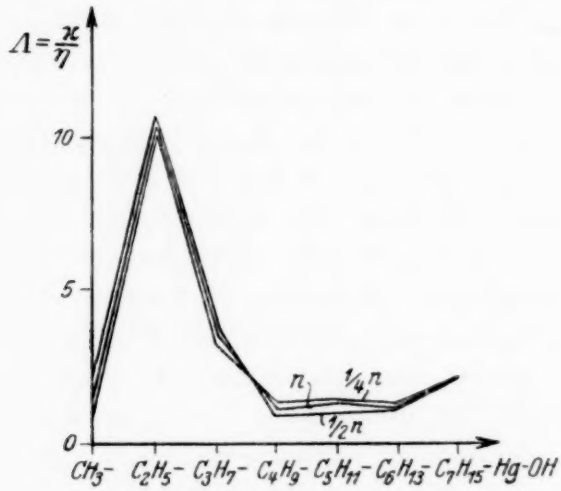
Wenn wir vom Methyl-quecksilber-hydroxyd, das eine sehr geringe Leitfähigkeit besitzt, absehen, wird unsere Überlegung auch wirklich durch den zuerst sehr erheblichen, dann allmählichen Abfall der Leitfähigkeitskurven in wäßriger Lösung

gut bestätigt (Kurve 6). Betrachten wir aber die Leitfähigkeit der Basen in Methanol, so finden wir zwar anfangs einen ganz



Kurve 6

Änderung der molekularen Leitfähigkeit der n-Alkyl-quecksilber-basen in Wasser mit wachsendem Kohlenstoffgehalt [Ausgangslösung ~ $^1/_{100}$-n.; verschiedene Verdünnungen; 25°]



Kurve 7

Änderung der molekularen Leitfähigkeit der n-Alkyl-quecksilber-basen in Methanol mit wachsendem Kohlenstoffgehalt [Ausgangslösung ~ $^1/_{100}$-n.; verschiedene Verdünnungen; 25°]

ähnlichen Verlauf bis zum Hexyl-Körper, dann aber beim Heptyl-Körper eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit (Kurve 7).

Wie man aus der Leitfähigkeitsmessung des n-Cetyl-quecksilberhydroxyds schließen kann, würde die Schaulinie ungefähr unter dem gleichen Winkel auch weiter ansteigen. Vielleicht kann man sich vorstellen, daß die Alkyl-quecksilber-ionen, je „organischer" sie gebaut sind, um so schneller durch den Alkohol zu wandern vermögen. Das wäre ein Faktor, der wieder eine Vergrößerung der molekularen Leitfähigkeit bei den höheren Gliedern hervorrufen könnte.[22])

Daß ein Alternieren auftreten würde, konnte man von vornherein nicht annehmen. Dieser Wechsel physikalischer Eigenschaften bei organischen Verbindungen mit steigender Kohlenstoffanzahl ist bisher immer nur als eine Erscheinung der festen Phase beobachtet worden. Außerdem ist der Einfluß der Hydroxylgruppe auf alle Eigenschaften der n-Alkyl-quecksilberbasen, wie wir ja schon sahen, so überwiegend, daß dadurch sogar ein Alternieren der Eigenschaften des festen Körpers bis auf ein geringes Schwanken der Löslichkeiten verhindert wird.

Man könnte über die Frage, ob in dieser Reihe der Methyl- oder der Äthyl-Stoff Anomalien zeigt, zweifelhaft sein. Nach Schmelzpunkt, Geruch und Desinfektionsvermögen ist man zunächst ja geneigt, von einem Herausfallen des Äthyl-Körpers zu sprechen. Beim Betrachten der Leitfähigkeitskurve erscheint es aber richtiger, von einer Anomalie des Methyl-quecksilberhydroxyds zu reden. Diese Ansicht läßt sich auch ganz schön mit folgender Tatsache und Überlegung in Einklang bringen.

Die Methyl-base kristallisiert gut, die Äthyl-base sehr schlecht; dann nimmt die Krystallisationsfähigkeit langsam bis zur n-Amyl-base zu, um bei der n-Hexyl- und n-Heptylbase wieder gut zu sein. Man könnte sich vielleicht vorstellen, daß Krystallisationsfähigkeit und elektrolytische Dissoziation in dem Sinne zusammenhängen, daß erstere um so geringer ist, je größer der zweite Faktor wird. Die Methyl-base steht so außerhalb mit ihrer Kristallisationsfähigkeit, daß es wahrscheinlich richtiger ist, aus der Leitfähigkeitskurve lieber ihre

---

[22]) Zur Frage der Beinflussung der Dissoziation von Säuren und Basen in alkoholischer Lösung, s. auch L. Michaelis u. M. Mizutani, Z. physik. Chem. 116, 135 (1925), und M. Mizutani, Z. physik. Chem. 116, 353 (1925).

Sonderstellung abzuleiten. Mit der Äthyl-Verbindung beginnt dann eine gewisse Gesetzmäßigkeit.

Vergleicht man weiterhin die Leitfähigkeit der einzelnen Basen bei den verschiedenen Verdünnungen miteinander, so ergibt sich für jede Verdünnung dasselbe Kurvenbild, also ein steiler Anstieg vom Methyl- zum Äthyl-Körper und dann ein langsames Abfallen der Werte mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome. Mit wachsender Verdünnung wird also die molare Leitfähigkeit gesetzmäßig größer; wie man noch deutlicher sieht, wenn man auf der Ordinate wieder die A-Werte, auf der Abszisse aber die gemessenen Verdünnungen als Bruchteile η einträgt. Solche Kurvenbilder sind aus Gründen der Raumersparnis weggeblieben.[23])

Früher ist von Bredig[17]) die Leitfähigkeit des Äthyl-quecksilber-hydroxyds und von Hein und Meininger[16]) die des Methyl- und Äthyl-hydroxyds schon einmal gemessen worden. Wir erhielten ähnliche Werte wie Bredig, der aber nach seinen eigenen Angaben keine reine Basenlösung in Händen hatte und nur das erstemal feststellte, daß diese Alkyl-quecksilber-basen nicht so stark wären, wie man angenommen hatte.

Nach Hein und Meininger ist im Gegensatze zu unseren Messungen die Methyl-base etwas stärker dissoziert als die Äthyl-base. Zur Sicherheit haben wir uns deshalb genau nach den Angaben Hein und Meiningers zunächst Lösungen von Methyl- und Äthyl-, dann auch von den anderen Quecksilberhydroxyden bis zur n-Heptyl-Verbindung aus den entsprechenden n-Alkyl-quecksilber-jodiden durch Abspaltung des Halogens mit Silber-oxyd dargestellt. Durch Titration mit Salzsäure wurde der Basengehalt dieser Lösungen bestimmt, und dann ihre Leitfähigkeit gemessen. Sie war etwas geringer als wir sie bei den Lösungen fanden, die wir aus krystallisiertem Hydroxyde bereitet hatten. Besonders beim Methyl-Körper war das auffallend. Aber im übrigen ergaben auch diese Messungen eine größere Leitfähigkeit des Äthyl- gegenüber dem Methyl-Körper. Bei den höheren Gliedern traten Ano-

[23]) Wegen dieser und anderer Einzelheiten siehe K. R. Jacobi, Diss. Breslau 1928.

malien auf, deren Ursache wohl die geringere Reinheit der Basen-Lösungen war. Aus diesem Grunde untersuchten wir auch nicht erst die Leitfähigkeit methyl-alkoholischer, nach demselben Verfahren hergestellter Lösungen der Hydroxyde.

Nach allem ergab sich also einwandfrei, daß die molare Leitfähigkeit des Methyl-quecksilber-hydroxyds erheblich geringer ist als die der Äthyl-Verbindung.

V. Über das Verhalten der n-Alkyl-quecksilber-hydroxyde gegen schwache Säuren

Von den Salzen der n-Alkyl-quecksilber-basen sind bisher fast nur die Halogenide bekannt gewesen. Um aber z. B. die Dissoziationskonstanten der Basen zu errechnen, wäre es unbedingt nötig, einigermaßen lösliche Salze in Händen zu haben und deren Leitfähigkeit zu messen. Es hatte außerdem ein besonderes Interesse, die Reihe der Cyanide darzustellen. Durch die Benutzung des Methyl-quecksilber-hydroxyds als Reagens auf die beiden möglichen Formen der Blausäure durch Enklaar[5]) sind ja gerade neue Isolierungsversuche der Basen, und auch die vorliegende Untersuchung, angeregt worden.

Enklaar hatte aus Methyl-quecksilber-hydroxyd mit gewöhnlicher, flüssiger Blausäure ein bei 90° schmelzendes Methyl-quecksilber-hydroxyd erhalten. Aus einer Blausäure, die er sich aus Silbercyanid und Schwefelwasserstoff hergestellt hatte, gewann er dagegen ein bei 60° schmelzendes Cyanid. Diese Feststellungen machte er mit einigen Milligramm Substanz, und wie wir jetzt wissen, ausgehend von sehr wenig sauberem Hydroxyd.

Nun hatte man bisher angenommen, daß die gewöhnliche, stabile Blausäure im wesentlichen Formonitril H—C≡N sei, wie es Meyer und Hopff[24]) in ihrer Arbeit über die Fraktionierung der Blausäure sehr wahrscheinlich gemacht haben. Aber Enklaar hält die gewöhnliche, flüssige Blausäure für eine stabile Iso-nitril-Form. Er vermutet nur, daß der Wasserstoff in ihr gleicherweise am Kohlenstoff wie am Stickstoff gebunden sei. Seinem hochschmelzenden Methyl-quecksilber-cyanid gibt er also die Formel $CH_3 \cdot Hg \cdot N{=}C$.

[24]) K. H. Meyer u. H. Hopff, Ber. 54, 1709 (1921).

Die älteren Autoren[25]) waren meist geneigt, der aus Schwermetall-Salzen gewonnenen Blausäure eine instabile Iso-Form zuzuschreiben. Enklaar hält aber gerade diese Blausäure für das Formonitril und formuliert mithin sein niedrig schmelzendes Cyanid als $CH_3 \cdot Hg \cdot C \equiv N$.

Nun haben Wöhler und Roth die Enklaarschen Blausäureformen zunächst einmal wieder vertauscht. Nach ihrer Meinung erhält also die instabile, aus Schwermetallsalzen gewonnene Säure die Iso-nitril-, die stabile, gewöhnliche aber wieder die Formonitril-Struktur. Sie arbeiteten im Rahmen anderer Untersuchungen Enklaars Angaben auch experimentell, aber mit unklarem Ergebnisse, nach. Sie glauben allerdings, das niedrig schmelzende Cyanid einmal aus der instabilen Säure rein erhalten zu haben. Weil im übrigen ihre Cyanide unscharf sinterten oder schmolzen, nahmen auch sie an, daß sie zwei verschiedene Salze des Cyanwasserstoffs mit der Methyl-quecksilber-base in Händen hätten.

In allerneuester Zeit haben nun Coates, Hinkel und Angel[26]) die Versuche von Enklaar erneut einer Nachprüfung unterzogen. Sie stellten fest, daß die angeblich verschiedenen Cyanide ihren Ursprung in der Unreinheit des zur Darstellung benützten Methyl-quecksilber-hydroxyds gehabt haben. Es ist gleichgültig, ob man die Base mit Blausäure aus Leicht- oder Schwermetall-cyanid umsetzt. Genau zu dem gleichen Ergebnisse führte unsere Untersuchung, die mit der eben genannten englischen gleichzeitig durchgeführt wurde und sie bestätigt.

Uns interessierte aber nicht nur, das Verhalten der Basen gegen Blausäure zu studieren, sondern überhaupt ihre Salzbildung mit schwachen, und zu Vergleichszwecken auch mit einigen starken Säuren, wie mit Salpeter- und Schwefelsäure zu untersuchen. Außerdem wollten wir feststellen, ob auch bei diesen Salzen ein Alternieren der Eigenschaften auftritt,

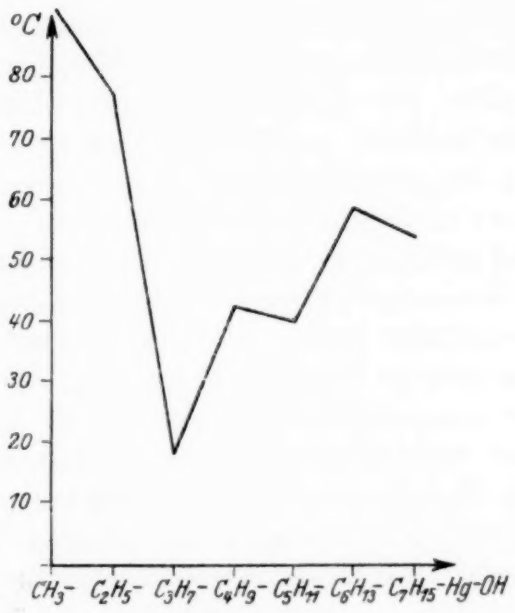
---

[25]) Siehe dazu: A. Gautier, Ann. Chem. **146**, 121 (1868); H. Guillemard, Compt. rend. **144**, 326 (1907); H. Guillemard, Bull. Soc. chim. France [4] **1**, 530 (1907); F. Kaufler u. C. Pommeranz, Monatsh. d. Chem. **22**, 492 (1901).

[26]) I. C. Coates, L. E. Hinkel u. Th. H. Angel, Journ. Chem. Soc. London 540 (1928).

ob die Anfangsglieder eine Sonderstellung einnahmen usf. Es erschien uns auch denkbar, daß bloß das Methyl-quecksilber-hydroxyd, aber nicht die höheren Basen ein krystallisierendes Salz mit Essigsäure oder Cyanwasserstoff bildet. Es zeigte sich zunächst, daß alle Quecksilber-basen mit Blausäure wohl definierte, schön krystallisierende, beständige Cyanide geben, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln — Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Chlorform — gut löslich sind. Die Löslichkeit steigt mit zunehmender Kohlenstoffkette. Auch in Wasser sind sie, besonders die Anfangsglieder, gut löslich. Man krystallisiert daher das Methyl- und Äthyl-quecksilber-cyanid am besten aus Wasser um und benutzt bei den folgenden Cyaniden Wasser-Methanol-Gemische, deren Methanol-Gehalt mit steigender Kohlenstoffkette wächst.

Auch hier zeigt sich (Kurve 8), und zwar noch deutlicher als bei den Halogeniden, ein Alternieren, de. gestalt, daß



Kurve 8

Schmelzpunkte der n-Alkyl-quecksilber-cyanide

die Stoffe mit gerader Kohlenstoffzahl höher schmelzen als die benachbarten mit ungerader. Nur die Methyl-Verbindung fällt heraus. Bemerkenswert ist, daß — abgesehen von den

beiden ersten Gliedern — die Kurve mit steigender Kohlenstoffanzahl steigt, während sie bei den Halogeniden fällt.

Gegen Mineralsäuren sind die Cyanide nicht beständig; sie zerfallen unter Bildung der entsprechenden Salze und freier Blausäure.

In diesem Zusammenhange prüften wir nun in erweitertem Maßstabe die Angaben von Enklaar. Da die Blausäure mit allen Alkyl-quecksilber-basen beständige Salze bildet, so erschien es möglich, von der einen oder anderen Base zwei isomere Cyanide zu erhalten, die infolge größeren Schmelzpunkts-Intervalls leichter zu isolieren wären, und die Existens zweier Blausäuren bewiesen hätten. Alle Versuche ergaben aber eindeutig, daß es einerlei ist, ob man von flüssiger Blausäure ausgeht, die aus Natrium-cyanid oder aus Kalium-ferro-cyanid und Schwefelsäure bereitet wurde, oder ob man gasförmige Blausäure benutzt, die aus Silber- oder Quecksilber-cyanid mit Schwefelwasserstoff hergestellt ist. Die so auf verschiedenem Wege erhaltenen Cyanide zeigen stets denselben Schmelzpunkt; auch ihre Mischschmelzpunkte zeigen keine Depression. Ohne Zweifel ist daher die Beobachtung zweier Alkyl-quecksilbercyanide durch Enklaar nur auf Anwesenheit von Fremdstoffen in den Basen zurückzuführen.

Ebenso wie die n-Alkyl-quecksilber-basen in ihrer ganzen Reihe beständige Cyanide bilden können, vermögen sie auch sämtlich mit Essigsäure leicht darstellbare Acetate zu bilden. Bei der Darstellung der Acetate wurde zunächst versucht, nach der Abspaltung des Broms aus den Alkyl-quecksilberbromiden mit starker Kalilauge aus den so erhaltenen Rohbasenlösungen nach Abdampfen des Methanols die Acetate direkt durch Essigsäure zu fällen und aus den wäßrigen Lösungen auszuäthern. Wegen der großen Löslichkeit in Wasser gelingt es aber nicht, namentlich bei niederen Gliedern, die Salze quantitativ zu fassen. Ebensowenig hatte es Erfolg, die mit Essigsäure neutralisierten Roh-basenlösungen einzudampfen und dann mit irgendeinem Lösungsmittel, z. B. Alkohol, die Acetate aus der Salzmasse zu extrahieren. Man erhält so stets kalium-acetat-haltige Produkte. Daher erwies es sich als nötig, entweder von den festen Basen auszugehen, oder die nach Aufnehmen in Pyridin von der Kalilauge ge-

trennten Basen nach Wegdampfen des Pyridins, wie früher in Teil III beschrieben wurde, in methyl-alkoholischer Lösung zu verwenden. Die Ausbeuten sind dabei quantitativ.

Die Acetate sind weiße, gut krystallisierende Verbindungen, die sich in organischen Lösungsmitteln leicht lösen. In Wasser ist die Löslichkeit noch größer als bei den Cyaniden; aus den wäßrigen Lösungen fällt Salzsäure und Schwefelsäure die entsprechenden Mineralsalze aus. Die Schmelzpunkte der Acetate zeigen kein Alternieren mehr, bestätigen aber die Sonderstellung des Methylkörpers, der um 50° höher schmilzt. Die Alkyl-quecksilber-acetate haben namentlich in den Anfangsgliedern einen widerlich unangenehmen und durchdringenden Geruch; auf der Haut bewirken sie dieselben schweren Verätzungen wie die freien Basen selbst.

Schließlich seien noch kurz die für vergleichende Versuche dargestellten n-Alkyl-quecksilber-nitrate und n-Alkyl-quecksilber-sulfate beschrieben, über die noch sehr wenig bekannt ist. Als Darstellungsweise erwies sich die bei den n-Alkyl-quecksilber-acetaten angegebene Methode der Neutralisation der freien Basen als die zweckmäßigte.

Die Alkyl-quecksilber-nitrate bilden mit Ausnahme des Methyl-quecksilber-nitrats nach dem Eindunsten der alkoholischen Lösung bei Unterdruck talgartige Substanzen, die nur sehr schwer nach Anreiben mit wenig Wasser als Prismen krystallisieren, bei längerem Stehen an der Luft aber wieder zu einem Öl zerfließen. Das Methyl-quecksilber-nitrat krystallisiert leicht. Die Löslichkeiten sind denen der Acetate ähnlich, die Löslichkeit in Wasser ist etwas geringer. Durch Salzsäure fallen aus den wäßrigen Lösungen die Chloride aus, die Zersetzungspunkte zeigen kein Alternieren, aber ein Herausfallen des Methylkörpers. Der Geruch ist in den niederen Gliedern unangenehm, in den höheren angenehm fruchtartig; auf der Haut bewirken sie Verätzungen leichterer Art als die Acetate.

Die n-Alkyl-quecksilber-sulfate sind gut krystallisierende Verbindungen. Sie sind in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Benzol löslich. Die Löslichkeit in Wasser ist bei den Anfangsgliedern bis zum n-Amyl-Körper groß, um dann sehr schnell abzufallen. Salzsäure fällt aus den wäßrigen Lösungen die Chloride aus. Umgelöst werden die

Sulfate am besten aus Wasser, vom n-Amyl-Körper an aus Methyl-alkohol. Die Schmelzpunkte zeigen kein Alternieren, wohl aber wieder das Herausfallen des Methyl-Körpers. Schon 1—2° über dem Schmelzpunkte beginnt Zersetzung, die nach 10° Temperatursteigerung völlig beendet ist. In den Löslichkeiten zeigt sich wieder ein geringes Alternieren Der Geruch ist unangenehm und verursacht Kopfschmerzen. Auf der Haut bewirken die Sulfate leichte Verätzungen, der Dampf greift die Augen an.

Experimenteller Teil

A. Alkyl-quecksilber-halogenide

Methyl-quecksilber-bromid

Aus 12 g Magnesium-Spänen in 300 ccm wasserfreiem Äther wurde im Verlaufe von einer halben Stunde mit 48 g Methyl-bromid eine Grignard-Lösung bereitet; sie wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann über Glaswolle sorgfältig filtriert. Unter lebhaftem Umschütteln fügte man 200 g feinkrystallines Mercuri-bromid hinzu und kochte die ganze Suspension noch eine Stunde. Nach dem Abkühlen wurde ihre Zersetzung durch Zugabe von 20 ccm Wasser eingeleitet. Der Äther wurde dann abdestilliert, und die Zersetzung des Reaktionsproduktes mit überschüssigem Wasser beendet. Der entstandene Brei wurde abgesogen und zweimal mit 1-prozent. Salzsäure ausgekocht. Ausbeute 139 g = 94% d. Th. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Beim Umlösen aller Halogenide hat man ungefähr 10% Verlust. Schmp.: 172° (k. Th.). Löslichkeit[27]): in Äthanol von 18°: 3,16, von 78°: 12,7; in Chloroform von 18°: 2,6; in Wasser von 18°: $0{,}72 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $1{,}25 \cdot 10^{-4}$.

0,3286 g gaben 0,0504 g CO_2 und 0,0330 g H_2O.

Berechnet für CH_3BrHg:		Gefunden:
C	4,1	4,2%
H	1,0	1,1 „

[27]) Löslichkeit bedeutet hier immer die Anzahl g Substanz, die sich in 100 g Lösungsmittel lösen. Zu den Löslichkeitsbestimmungen der Halogenide wurden immer 0,01 g, zu denen der Basen 0,1 g Substanz eingewogen. Durch Zugabe der nötigen Menge Flüssigkeit wurden sie gelöst, wobei ein Verdampfen von Lösungsmitteln durch einen stark wirkenden Kühler vermieden wurde.

Methyl-quecksilber-chlorid

Zu 18 g Methyl-quecksilber-bromid in 200 ccm Äthanol wurden 29 ccm 40-prozent. methyl-alkoholischer Kalilauge gegeben, und die Lösung eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt. Der entstandene gelbe Schlamm wurde nun filtriert, und die Lösung mit 2/n-Salzsäure neutralisiert. Nach Verdünnen mit ungefähr 2 Liter Wasser wurde abgesogen. Ausbeute: 7 g Rohprodukt, das einmal aus 70 ccm, zum zweiten Male aus 40 ccm Äthanol umgelöst wurde. Weiße Blättchen. Schmp.: 167° (k. Th.) [Literatur[10]): 170°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 4,2, von 78°: 15,8; in Chloroform von 18°: 3,7; in Wasser von 18°: $1{,}4 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $10{,}0 \cdot 10^{-4}$.

0,1617 g gaben 0,0293 g CO_2 und 0,0251 g H_2O.

Berechnet für CH_3ClHg:		Gefunden:
C	4,8	4,9 %
H	1,2	1,7 „

Methyl-quecksilber-jodid

Wie eben beschrieben, wurde eine Lösung von Methyl-quecksilber-hydroxyd hergestellt und mit Jodwasserstoffsäure neutralisiert. Ausbeute: 17 g Rohprodukt, das aus 200 ccm Äthanol umgelöst wurde. Weiße Blättchen, die sich am Lichte gelb färben. Schmp.: 152° (k. Th.) [Literatur[6]): 145°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 1,27, von 78°: 8,3; in Chloroform von 18°: 1,9; in Wasser von 18°: $2{,}0 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $3{,}3 \cdot 10^{-4}$.

0,1207 g gaben 0,0148 g CO_2 und 0,0138 g H_2O.

Berechnet für CH_3JHg:		Gefunden:
C	3,5	3,3 %
H	0,9	1,3 „

Äthyl-quecksilber-bromid

12 g Magnesium-Späne in 200 ccm wasserfreiem Äther wurden mit 55 g Äthyl-bromid umgesetzt. Die Lösung wurde eine halbe Stunde gekocht, über Glaswolle filtriert, und dann 200 g Mercuri-bromid nach und nach hinzugegeben, so daß die heftig einsetzende Reaktion lebhaft im Gange blieb. Nach weiterem einstündigen Kochen und Zugabe von 20 ccm Wasser wurde der Äther abdestilliert; dann wurde die zurückbleibende

helle Masse mit Wasser völlig zersetzt, abfiltriert und das Zersetzungsprodukt zweimal mit 1-prozent. Salzsäure ausgekocht. Ausbeute: 140 g = 90% d. Th. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 198° (k. Th.) [Literatur[2b]): 193,5°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 0,7, von 78°: 2,1; in Chloroform von 18°: 1,55; in Wasser von 18°: $0{,}6 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $1{,}0 \cdot 10^{-4}$.

0,1974 g gaben 0,0569 g CO_2 und 0,0301 g H_2O.

Berechnet für C_2H_5BrHg:		Gefunden:
C	7,8	7,9 %
H	1,6	1,7 „

Äthyl-quecksilber-chlorid

18 g Äthyl-quecksilber-bromid wurden in entsprechender Weise, wie beim Methyl-quecksilber-chlorid angegeben wurde, umgesetzt: 11 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 192° (k. Th.) [Literatur[1f]): 190°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 0,75, von 78°: 3,5; in Chloroform von 18°: 2,6; in Wasser von 18°: $1{,}4 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $2{,}5 \cdot 10^{-4}$.

0,1490 g gaben 0,0483 g CO_2 und 0,0244 g H_2O.

Berechnet für C_2H_5ClHg:		Gefunden:
C	9,1	8,8 %
H	1,9	1,8 „

Äthyl-quecksilber-jodid

Genau wie bei dem Methyl-quecksilber-jodid beschrieben ist, wurden aus 18 g Äthyl-quecksilber-bromid 18 g Äthyl-quecksilber-jodid erhalten. Aus Äthanol weiße, lichtbeständige Blättchen: Schmp. 186° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 0,5, von 78°: 0,6; in Chloroform von 18°: 0,5; in Wasser von 18°: $0{,}4 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0{,}6 \cdot 10^{-4}$.

0,1112 g gaben 0,0265 g CO_2 und 0,0160 g H_2O.

Berechnet für C_2H_5JHg.		Gefunden:
C	6,7	6,5 %
H	1,4	1,6 „

n-Propyl-quecksilber-bromid

12 g Magnesium-Späne in 200 ccm abs. Äther wurden mit einer Lösung von 62 g n-Propyl-bromid in 100 ccm abs. Äther in einer Viertelstunde umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde

noch eine halbe Stunde gekocht und über Glaswolle filtriert. Im Verlauf von $^3/_4$ Stunden wurden dann 200 g Mercuri-bromid unter kräftigem Umschütteln hinzugegeben. Nach der Zugabe von 100 g Mercuri-bromid trat Bildung zweier Schichten ein; sie verwandelten sich in einen homogenen steifen Brei, der sich bei weiterer Zugabe von Mercuri-bromid allmählich wieder verflüssigte. Nach einstündigem Kochen wurden 20 ccm Wasser zugefügt, der Äther abdestilliert, und das Reaktionsprodukt mit Wasser weiter zersetzt. Nach zweimaligem Auskochen des filtrierten Niederschlages mit 1-prozent. Salzsäure wurde er abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Ausbeute: 140 g = 86% d. Th. Aus Äthanol weiße Blättchen. Schmp. 140° (k. Th.) [Literatur[1f, 2b]): 138°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 1,58, von 78°: 8,3; in Chloroform von 18°: 7,4; in Wasser von 18°: $0{,}7 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $1{,}1 \cdot 10^{-4}$.

0,1916 g gaben 0,0785 g CO_2 und 0,0382 g H_2O.

Berechnet für C_3H_7BrHg:		Gefunden:
C	11,1	11,2 %
H	2,2	2,2 „

n-Propyl-quecksilber-chlorid

18 g n-Propyl-quecksilber-bromid wurden in entsprechender Weise wie bei dem Methyl-quecksilber-chlorid beschrieben ist, umgesetzt. 12 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp. 147° (k. Th.) [Literatur[28]): 143°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 2,3, von 78°: 10,5; in Chloroform von 18°: 11,2; in Wasser von 18°: $2{,}0 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $3{,}3 \cdot 10^{-4}$.

0,1311 g gaben 0,0637 g CO_2 und 0,0332 g H_2O.

Berechnet für C_3H_7ClHg:		Gefunden:
C	12,9	13,3 %
H	2,5	2,8 „

n-Propyl-quecksilber-jodid

Genau wie beim Methyl-quecksilber-jodid angegeben ist, wurden aus 18 g n-Propyl-quecksilber-bromid 16 g n-Propyl-quecksilber-jodid erhalten. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 113° (k. Th.) [Literatur[2b]): 112,5°]. Löslichkeit: in

[28]) M. Goret, Bull. Sciences pharmacol. 29, 297 (1922).

Äthanol von 18°: 2,2, von 78°: 7,0; in Chloroform von 18°: 16,8; in Wasser von 18°: $0{,}5 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0{,}7 \cdot 10^{-4}$.

0,1616 g gaben 0,0562 g CO_2 und 0,0301 g H_2O.

Berechnet für C_3H_7JHg:		Gefunden:
C	9,7	9,5 %
H	1,9	2,1 „

n-Butyl-quecksilber-bromid

12 g Magnesium-Späne in 200 ccm abs. Äther wurden mit einer Lösung von 69 g n-Butyl-bromid in 100 ccm abs. Äther umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde nun ein Stunde gekocht, da durch mehrere Versuche festgestellt worden war, daß die Ausbeute durch kürzeres Kochen verschlechtert wird. Die Magnesiumflitter wurden danach über Glaswolle abfiltriert und allmählich 200 g Mercuri-bromid zu der Grignard-Lösung hinzugegeben. Hierbei trat Bildung zweier Schichten ein; die Masse wurde fest, um langsam wieder flüssig zu werden. Nach einstündigem Kochen wurde das Reaktionsprodukt genau so, wie bei der Darstellung des n-Propyl-quecksilber-bromids beschrieben ist, weiter behandelt. Ausbeute: 90 g = 53 % d. Th. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 136° (k. Th.) [Literatur[2b]): 122°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 1,05, von 78°: 5,1; in Chloroform von 18°: 4,2; in Wasser von 18°: $0{,}3 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0{,}5 \cdot 10^{-4}$.

0,1211 g gaben 0,0632 g CO_2 und 0,0311 g H_2O.

Berechnet für C_4H_9BrHg:		Gefunden:
C	14,2	14,2 %
H	2,7	2,9 „

n-Butyl-quecksilber-chlorid

18 g n-Butyl-quecksilber-bromid wurden in entsprechender Weise, wie bei dem Methyl-quecksilber-chlorid angegeben ist, umgesetzt. 9 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 130° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 1,5, von 78°: 9,0; in Chloroform von 18°: 5,6; in Wasser von 18°: $1{,}4 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $3{,}3 \cdot 10^{-4}$.

0,1164 g gaben 0,0712 g CO_2 und 0,0352 g H_2O.

Berechnet für C_4H_9ClHg:		Gefunden:
C	16,4	16,7 %
H	3,1	3,4 „

n-Butyl-quecksilber-jodid

Genau wie bei dem Methyl-quecksilber-jodid beschrieben ist, wurde aus 18 g n-Butyl-quecksilber-bromid 12 g n-Butyl-quecksilber-jodid erhalten. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 117° (k. Th.) [Literatur[2b]): 117°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 1,5, von 78°: 3,2; in Chloroform von 18°: 9,6; in Wasser von 18°: $0{,}2 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0{,}4 \cdot 10^{-4}$.

0,1586 g gaben 0,0722 g CO_2 und 0,0295 g H_2O.

Berechnet für C_4H_9JHg:		Gefunden:
C	12,5	12,4 %
H	2,3	2,1 „

n-Amyl-quecksilber-bromid

12 g Magnesium-Späne in 200 ccm abs. Äther wurden mit einer Lösung von 75 g n-Amyl-bromid in 100 ccm abs. Äther, wie bei dem n-Butyl-quecksilber-bromid beschrieben ist, behandelt; nach Zugabe von 200 g Mercuri-bromid wurde aber das Reaktionsgemisch 2 Stunden gekocht. Im übrigen wurde, wie angegeben, weiter verfahren. Ausbeute: 95 g Rohprodukt = 49 % d. Th. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 127° (k. Th.) [Literatur[2b]): 122°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 1,27, von 78°: 7,5; in Chloroform von 18°: 7,5; in Wasser von 18°: $0{,}4 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0{,}6 \cdot 10^{-4}$.

0,1664 g gaben 0,1054 g CO_2 und 0,0448 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_{11}BrHg$:		Gefunden:
C	17,1	17,3 %
H	3,1	3,0 „

n-Amyl-quecksilber-chlorid

30 g n-Amyl-quecksilber-bromid wurden mit 100 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge zusammengegeben und das Gemisch eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbade erwärmt; der entstandene Niederschlag wurde dann abfiltriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt und mit Chlorwasserstoffsäure neutralisiert. Ausbeute: 18,5 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 110° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 1,65, von 78°: 11,5; in Chloroform von 18°: 11,2; in Wasser von 18°: $0{,}8 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $1{,}4 \cdot 10^{-4}$.

0,1538 g gaben 0,1090 g CO_2 und 0,0446 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_{11}ClHg$:		Gefunden:
C	19,5	19,3 %
H	3,6	3,3 „

n-Amyl-quecksilber-jodid

30 g n-Amyl-quecksilber-bromid wurden, wie bei dem n-Amyl-quecksilber-chlorid beschrieben ist, behandelt, und die Lösung mit Jodwasserstoffsäure neutralisiert. Ausbeute: 18,5 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 110° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 1,65, von 78°: 6,35; in Chloroform von 18°: 22,2; in Wasser von 18°: $0{,}2 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0{,}4 \cdot 10^{-4}$.

0,1605 g gaben 0,0898 g CO_2 und 0,0363 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_{11}JHg$:		Gefunden:
C	15,1	15,3 %
H	2,8	2,5 „

n-Hexyl-quecksilber-bromid

12 g Magnesium-Späne in 200 ccm abs. Äther wurden mit einem Gemisch von 82,5 g n-Hexyl-bromid in 100 ccm abs. Äther umgesetzt, und im übrigen wie bei dem n-Amyl-quecksilber-bromid angegeben ist, verfahren. Die Zersetzung des Reaktionsproduktes dauert etwas länger als bei den anderen Bromiden. Ausbeute: 90 g = 50 % d. Th. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 127,5° (k. Th.) [Literatur[2b]): 118,5°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 0,9, von 78°: 6,04; in Chloroform von 18°: 3,7; in Wasser von 18°: $0{,}2 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0{,}3 \cdot 10^{-4}$.

0,1535 g gaben 0,1121 g CO_2 und 0,0511 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{13}BrHg$:		Gefunden:
C	19,7	19,9 %
H	3,6	3,7 „

n-Hexyl-quecksilber-chlorid

18 g n-Hexyl-quecksilber-bromid wurde in entsprechender Weise, wie beim Methyl-quecksilber-bromid beschrieben ist, umgesetzt. 11 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 125° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 0,89,

von 78°: 5,1; in Chloroform von 18°: 4,2; in Wasser von 18°: $0{,}7 \cdot 10^{-4}$, in 100°: $1{,}2 \cdot 10^{-4}$.

0,1331 g gaben 0,1102 g CO_2 und 0,0477 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{13}ClHg$:		Gefunden:
C	22,4	22,6 %
H	4,0	4,0 „

n-Hexyl-quecksilber-jodid

Auf dieselbe Weise wie beim Methyl-quecksilber-jodid wurden aus 18 g n-Hexyl-quecksilber-bromid 15 g n-Hexyl-quecksilber-jodid erhalten. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 110° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 1,3, von 78°: 4,3; in Chloroform von 18°: 16,8; in Wasser von 18°: $0{,}1 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0{,}2 \cdot 10^{-4}$.

0,1276 g gaben 0,0810 g CO_2 und 0,0386 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{13}JHg$:		Gefunden:
C	17,5	17,3 %
H	3,2	3,4 „

n-Heptyl-quecksilber-bromid

12 g Magnesium-Späne und 200 ccm abs. Äther wurden mit einer Lösung von 89,5 g n-Heptyl-bromid in 100 ccm abs. Äther umgesetzt. Die weitere Behandlung war der bei dem n-Amyl-quecksilber-bromid angegebenen entsprechend. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 118,5° (k. Th.) [Literatur[21b]: 114,5°]. Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 0,94, von 78°: 10,5; in Chloroform von 18°: 4,8; in Wasser von 18°: $0{,}2 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0{,}4 \cdot 10^{-4}$.

0,1197 g gaben 0,0969 g CO_2 und 0,0364 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{15}BrHg$:		Gefunden:
C	22,2	22,4 %
H	3,9	3,4 „

n-Heptyl-quecksilber-chlorid

10 g n-Heptyl-quecksilber-bromid wurden mit 30 ccm 40-proz. methylalkoholischer Kalilauge $^1/_2$ Stunde gekocht und die vom Niederschlag abfiltrierte Lösung mit Chlorwasserstoffsäure in der Wärme neutralisiert. Das n-Heptyl-quecksilber-chlorid blieb in der siedenden Lösung als Öltropfen am Boden, die

beim Abkühlen auf Zimmertemperatur kugelig erstarrten. Ausbeute: 14 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 119,5° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 1,0, von 78°: 10,5; in Chloroform von 18°: 5,6; in Wasser von 18°: $0{,}4 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0{,}6 \cdot 10^{-4}$.

0,1188 g gaben 0,1094 g CO_2 und 0,0440 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{15}ClHg$:		Gefunden:
C	25,1	25,1 %
H	4,5	4,2 „

n-Heptyl-quecksilber-jodid

10 g n-Heptyl-quecksilber-bromid wurden in der bei dem n-Heptyl-quecksilber-chlorid beschriebenen Weise behandelt, und die Base-Lösung mit Jodwasserstoffsäure neutralisiert. Ausbeute: 8,5 g Rohprodukt. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 103° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 18°: 1,4, von 78°: 7,9; in Chloroform von 18°: 22,2; in Wasser von 18°: $0{,}1 \cdot 10^{-4}$, von 100°: $0{,}3 \cdot 10^{-4}$.

0,1213 g gaben 0,0860 g CO_2 und 0,0405 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{15}JHg$:		Gefunden:
C	19,7	19,3 %
H	3,5	3,7 „

n-Cetyl-bromid

Das n-Cetyl-bromid wurde, wie erwähnt[9]), aus n-Cetylalkohol und Phosphor-tribromid dargestellt. Die von Fridau erwähnte Schwierigkeit bei der Reinigung wurde dadurch umgangen, daß das Reaktionsprodukt mit Wasser aufgenommen wurde; das Bromid ließ sich dann ausäthern. Die ätherische Lösung wurde mit Natrium-carbonat-Lösung durchgeschüttelt und dann mit Natrium-sulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers blieb ein hellgelbes Öl zurück, das bei 15—16° erstarrte, wie Fridau angibt. Ausbeute: 85% d. Th.

n-Cetyl-quecksilber-bromid

6 g Magnesium-Späne wurden mit einer Lösung von 65 g n-Cetyl-bromid in 300 ccm abs. Äther umgesetzt, und die Mischung eine Stunde gekocht. Nach dem Abdekantieren von Magnesium-flittern wurden langsam unter Umschütteln 100 g

Mercuri-bromid hinzugegeben, und noch eine Stunde gekocht. Die weitere Behandlung war der bei dem n-Amyl-quecksilberbromid beschriebenen entsprechend. Ausbeute: 90 g Rohprodukt = 90% d. Th. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 101,5° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 78°: 1,9; in Chloroform von 18°: 0,9.

0,1005 g gaben 0,1396 g CO_2 und 0,0593 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{33}BrHg$:		Gefunden:
C	38,0	37,9%
H	6,6	6,6 „

n-Cetyl-quecksilber-chlorid

15 g n-Cetyl-quecksilber-bromid wurden mit 40 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge eine Viertelstunde gekocht, wobei eine salbenartige Paste entstand, die noch Kaliumchlorid und -hydroxyd enthielt. Die Paste wurde mit einem Überschuß von 2/n-Salzsäure versetzt, und darauf noch eine Viertelstunde gekocht. Sie verwandelte sich dabei allmählich in Öltropfen, die in der Kälte fest wurden. Nach dem Filtrieren wurde aus Äthanol umgelöst. Ausbeute: 7 g. Weiße Blättchen. Schmp.: 102° (k. Th.). Löslichkeit: in Äthanol von 78°: 2,5; in Chloroform von 18°: 0,74.

0,1002 g gaben 0,1537 g CO_2 und 0,0623 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{33}ClHg$:		Gefunden:
C	41,6	41,8%
H	7,2	7,0 „

n-Cetyl-quecksilber-jodid

15 g n-Cetyl-quecksilber-bromid wurden, wie bei der Darstellung des n-Cetyl-quecksilber-chlorids beschrieben ist, behandelt und mit Jodwasserstoffsäure angesäuert. Ausbeute: 6,5 g. Aus Äthanol: weiße Blättchen. Schmp.: 82° (k. Th.). Löslichkeit: in Methanol von 78°: 1,4; in Chloroform von 18°: 2,5.

0,1017 g gaben 0,1284 g CO_2 und 0,0531 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{33}JHg$:		Gefunden:
C	34,7	34,4%
H	6,0	5,8 „

B. Eine neue Methode zur Gewinnung der organischen Quecksilber-basen

Methyl-quecksilber-hydroxyd

30 g mit Methanol angefeuchtetes Methyl-quecksilberbromid wurden mit 100 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge versetzt, wobei zunächst Trübung eintrat. Nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hatte sich das weiße Bromid mit der Lauge umgesetzt und ein grauer Niederschlag von Kalium-bromid und Zersetzungsstoffen abgeschieden; er wurde warm abgesogen. Das gelbe Filtrat wurde mit 20 ccm Wasser versetzt und bei 60° unter 17 mm Druck eingedampft. Im Kolben hinterblieb die Base mit überschüssiger Kalilauge als Brei von weißen Blättchen. Nach dem Ausgießen wurde die Kalilauge abgesogen und die Blättchen in 40 ccm Pyridin von 80° aufgenommen. Hierbei schied sich noch vorhandene Kalilauge ab. Unter Abdekantieren wurde die gelbe Lösung durch eine Glasfritte filtriert. Aus der Pyridinlösung krystallisierte die Base in langen Nadeln; sie wurde abgesogen, mehrfach mit wasserfreiem Äther gewaschen und im Chlor-calcium-Exsiccator völlig getrocknet. Die Aufbewahrung geschah in Glasschliff-Flaschen. Wir erhielten so ein genügend reines Produkt. Um für Leitfähigkeitsmessungen einen ganz reinen Stoff zu haben, wurde die Base noch einmal in 200 ccm Pyridin gelöst, die Lösung 5 Minuten bei 75° stehen gelassen und durch eine Glasfritte filtriert. Dann wurde das Pyridin bei 60° unter 17 mm Druck so weit abgedunstet, daß ein noch eben flüssiger Krystallbrei entstand, d. h. auf ungefähr 30 bis 40 ccm. Hieraus wurde dann die Base, wie oben beschrieben ist, in vollkommener Reinheit gewonnen. Aus den Mutterlaugen erhielten wir noch etwas Base durch Eindunsten; der letzte Rest wurde verworfen.

Man kann auch das Pyridin völlig zur Trockne dampfen, den Rückstand in ganz wenig Methanol — Äthanol ist nicht geeignet, da die Base sich darin zersetzt — aufnehmen, und das Lösungsmittel langsam über Chlor-calcium im Exsiccator bei Zimmertemperatur abdunsten. Dieses Verfahren hatte aber den Nachteil — abgesehen davon, daß es nur bei dem Methyl-

quecksilber-hydroxyd anwendbar ist —, daß man einen etwas gelblichen Stoff bekommt.

Ausbeute: 16 g = 68% d. Th. Weiße Nadeln. Schmp.: 137° (k. Th.) [Literatur[18]) 95°,[5]) 93°,[6]) 110°]. Löslichkeit in Wasser von 18°: 2,5, von 100°: 25.

0,1352 g gaben 0,0292 g CO_2 und 0,0176 g H_2O.
0,1277 g „ 0,0275 g CO_2 „ 0,0152 g H_2O.
0,1346 g „ (30 Minuten mit 20 ccm Königswasser gekocht) 0,1355 g HgS.

Berechnet für CH_4OHg:		Gefunden:	
C	5,2	5,9	5,9 %
H	1,7	1,4	1,3 „
Hg	86,2	86,8	— „

Äthyl-quecksilber-hydroxyd

60 g Äthyl-quecksilber-bromid wurden mit etwas Methanol aufgeschlämmt und zu 200 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge hinzugegeben. Die Mischung blieb eine Viertelstunde auf dem siedenden Wasserbade stehen, wobei sich die Masse grau färbte. Nachdem vom Kalium-bromid und Zersetzungsstoffen heiß abgesaugt worden war, wurden zu dem gelben Filtrat 50 ccm Wasser gegeben; da bei höherer Temperatur Zersetzung eintritt, wurde diese Lösung bei 60° unter 17 mm Druck eingedampft, bis kein Methanol mehr überging. Die Masse wurde zum Schluß weiß; ein Teil der Base schied sich als Öl ab, die Hauptmenge erstarrte. Nach dem Abfiltrieren von der Kalilauge wurde der ganze Krystallbrei in 225 ccm trockenem Pyridin gelöst. Als die Lösung dann 10 Minuten auf 70 g gehalten wurde, schied sich noch etwas Kalilauge ab, von der die Lösung abdekantiert wurde. Die gelbe Lösung wurde durch eine Glasfritte filtriert, und das Pyridin bei 60° unter 17 mm Druck abgedampft; die Base blieb als goldgelbes Öl zurück, das im Eis–Kochsalz-Kältegemische nach Zugabe von etwas konz. Ammoniak (1 ccm) erst Schlieren bildete und dann ganz feine Blättchen abschied. Nachdem die Substanz 3 Tage über Chlor-calcium im Eisschranke gestanden hatte, bildeten sich langsam derbe Krystalle, die beim Aufnehmen mit wasserfreiem Äther als Blättchen auf dem Filter zurückblieben. Nach gründlichem Nachwaschen mit wasserfreiem Äther wurden sie in einer Schliff-Flasche aufbewahrt.

Zur weiteren Reinigung kann man die Base noch einmal in 200 ccm trockenem Pyridin aufnehmen und wie oben verfahren. Wenn die ölige Base nicht krystallisiert, so erreicht man es auf folgendem Wege: man gibt etwas Äther und einen Tropfen konz. wäßrige Ammoniak-Lösung zu der in einer Saugflasche befindlichen Base und dunstet dann den Äther langsam ab. Hierbei krystallisiert die Base meistens, unter Umständen wird noch einmal Äther und Ammoniak hinzugegeben und erneut abgedunstet. Die Weiterbehandlung durch Aufnehmen in wasserfreiem Äther wurde schon oben angegeben.

Ausbeute: 14 g = 54,5% d. Th. Derbe Blättchen. Schmp.: 37° (k. Th.). Löslichkeit: in Wasser von 18°: 2,5, von 100°: 5,0.

0,1088 g gaben 0,0418 g CO_2 und 0,0244 g H_2O.
0,1162 g „ (30 Minuten mit 20 ccm Königswasser gekocht) 0,1093 g HgS.

Berechnet für C_3H_6OHg:		Gefunden:
C	9,7	10,5%
H	2,4	2,5 „
Hg	81,3	81,1 „

n-Propyl-quecksilber-hydroxyd

Eine Mischung von 60 g n-Propyl-quecksilber-bromid mit etwas Methanol wurde mit 200 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge eine Viertelstunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die Masse färbte sich grauschwarz. Die Lösung wurde heiß filtriert und mit 50 ccm Wasser versetzt. Sie wurde dann bei 60° unter 17 mm Druck eingedampft, bis kein Methanol mehr überging. Es entstand ein Krystallbrei, der von der Kalilauge abfiltriert und mit 200 ccm trockenem Pyridin aufgenommen wurde. Nach 5 Minuten Stehens bei 60° wurde von den ausgeschiedenen Zersetzungsstoffen abgesogen — die Kalilauge blieb am Boden —, und das Pyridin bei 60° unter 17 mm abgedampft. Das zurückbleibende Öl krystallisierte gewöhnlich im Kolben, in einem Einzelfall durch Einsetzen in Eis–Kochsalz-Kältegemisch. Der Krystallbrei wurde sofort mit wasserfreiem Äther durchgeschüttelt, abgesogen und einige Male mit Äther nachgewaschen. Das so erhaltene Produkt war rein, man kann es (wie wir es für die Leitfähigkeitsmessungen taten) noch einmal mit 200 ccm trockenem Pyridin

umkrystallisieren. In der Schliff-Flasche waren die Krystalle haltbar.

Ausbeute: 35 g = 73% d. Th. Weiße Krystallnadeln, die an der Luft zerfließen. Schmp.: 78° (k. Th.), bei Wiederschmelzen tritt etwas Zersetzung ein. Löslichkeit: in Wasser von 18°: 1,4, von 100°: 3,3.

0,1268 g gaben 0,0677 g CO_2 und 0,0316 g H_2O.
0,1194 g „ (mit 30 ccm Königswasser 10 Minuten gekocht) 0,1060 g HgS.

Berechnet für C_3H_8OHg:		Gefunden:
C	13,8	14,6 %
H	3,1	2,8 „
Hg	77,0	76,5 „

n-Butyl-quecksilber-hydroxyd

Eine Aufschlämmung von 60 g n-Butyl-quecksilber-bromid in etwas Methanol wurde mit 200 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt; nachdem vom abgeschiedenen Kalium-bromid und Zersetzungsstoffen in der Wärme abgesogen war, wurden 50 ccm Wasser zum Filtrat gegeben, und das Methanol bei 60° unter 17 mm Druck abgedampft. Zum Schlusse bildeten sich zwei Schichten; die schwerere Basenschicht wurde abgetrennt — sie wurde im Eis sofort fest — und mit 200 ccm trockenem Pyridin aufgenommen. Die gelbe Pyridinlösung, aus der sich noch vorhandene Kalilauge absetzte, wurde durch eine Glasfritte filtriert und das Pyridin bei 60° unter 17 mm Druck abgedampft. Es blieb eine krystalline Masse zurück; die Krystallnadeln wurden mit wasserfreiem Äther aufgeschlämmt: es entstanden Blättchen. Nach dem Absaugen wurde noch mehrmals mit wasserfreiem Äther nachgewaschen. Zur weiteren Reinigung kann man noch einmal aus 200 ccm trockenem Pyridin umkrystallisieren. Die Base ließ sich auf längere Zeit nur in einer Schliff-Flasche aufbewahren.

Ausbeute: 27 g = 55% d. Th. Weiße Blättchen. Schmp.: 68° (k. Th.). Löslichkeit: in Wasser von 18°: 2,2, von 100°: 4,0.

0,1293 g gaben 0,0864 g CO_2 und 0,0412 g H_2O.
0,1281 g „ (mit 30 ccm Königswasser 15 Minuten gekocht) 0,1091 g HgS.

Berechnet für $C_4H_{10}OHg$:		Gefunden:
C	17,5	18,2 %
H	3,7	3,6 „
Hg	73,1	73,4 „

n-Amyl-quecksilber-hydroxyd

Wie beim n-Butyl-quecksilber-hydroxyd wurde aus 60 g n-Amyl-quecksilber-bromid die Base gewonnen und gereinigt. Manchmal waren die Blättchen so fein, daß sie sich nicht absaugen ließen. Dann wurden sie in Äther vollkommen gelöst; beim Verdunsten des Äthers bei Unterdruck krystallisierte die Base sauber aus.

Ausbeute: 27 g = 54 % d. Th. Weiße Blättchen. Schmp.: 50° (k. Th.). Löslichkeit: in Wasser von 18°: 2,0, von 100°: 3,3.

0,1273 g gaben 0,0995 g CO_2 und 0,0457 g H_2O.

0,1034 g „ (mit 30 ccm Königswasser 25 Minuten gekocht) 0,0839 g HgS.

Berechnet für $C_5H_{12}OHg$:		Gefunden:
C	20,8	21,3 %
H	4,2	4,0 „
Hg	69,5	70,0 „

n-Hexyl-quecksilber-hydroxyd

Die angewandten Substanzmengen, Darstellung und Reinigung war die gleiche wie beim n-Butyl- und n-Amyl-quecksilber-hydroxyd.

Ausbeute: 22 g = 45 % d. Th. Weiße Blättchen. Schmp.: 54,5° (k. Th.). Löslichkeit: in Wasser von 18°: 0,4, von 100°: 2,0.

0,1294 g gaben 0,1124 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.

0,1299 g „ (mit 45 ccm Königswasser 30 Minuten gekocht) 0,1004 g HgS.

Berechnet für $C_6H_{14}OHg$:		Gefunden:
C	23,8	23,7 %
H	4,6	4,5 „
Hg	66,2	66,6 „

n-Heptyl-quecksilber-hydroxyd

Aus 40 g n-Heptyl-quecksilber-bromid ließ sich nach dem gleichen Verfahren wie beim n-Butyl-, n-Amyl- und n-Hexylkörper die Base gewinnen.

Ausbeute: 19 g = 57,5 % d. Th. Weiße Blättchen. Schmp.: 54° (k. Th.). Löslichkeit: in Wasser von 18°: 0,1, von 100°: 0,7.

0,1358 g gaben 0,1312 g CO_2 und 0,0608 g H_2O.
0,1347 g „ (mit 40 ccm Königswasser 3 Stunden gekocht) 0,0979 g HgS.

Berechnet für $C_7H_{15}OHg$:		Gefunden:
C	26,6	26,4 %
H	5,1	5,0 „
Hg	63,2	62,7 „

n-Cetyl-quecksilber-hydroxyd

Wir gingen von 45 g n-Cetyl-quecksilber-bromid aus, und arbeiteten so wie es beim n-Butyl- bis n-Heptyl-quecksilber-hydroxyd beschrieben ist. Nach dem Aufnehmen in 200 ccm Pyridin wurde die Baselösung filtriert und auf die Hälfte eingeengt. Dabei krystallisierte die Base schon, und es entstand ein Brei. Durch Behandeln mit 250 ccm abs. Äther ließen sich aus ihm gut filtrierbare Krystalle der Base gewinnen; sie läßt sich über Chlor-calcium im Exsiccator trocknen.

Ausbeute: 18 g = 46,3 % d. Th. Weiße Krystallnadeln aus Äthanol. Schmp.: 78° (k. Th.).

0,0997 g gaben 0,1593 g CO_2 und 0,0661 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{34}OHg$:		Gefunden:
C	43,3	43,6 %
H	7,7	7,4 „

Phenyl-quecksilber-hydroxyd

Das Phenyl-quecksilber-bromid wurde nach Hilpert und Grüttner[29]) dargestellt; es ließ sich leicht aus Toluol umkrystallisieren. Schmp.: 280° (k. Th.). Da in der Literatur[29]) der Schmelzpunkt 275° angegeben ist, wurde der Stoff noch einmal analysiert.

0,1006 g gaben 0,0742 g CO_2 und 0,0099 g H_2O.

Berechnet für C_6H_5BrHg:		Gefunden:
C	20,2	20,1 %
H	1,4	1,1 „

10 g Phenyl-quecksilber-bromid wurden in 200 ccm Methanol aufgeschlämmt und mit 60 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde gekocht — wobei Schwarzfärbung eintrat —, bis alles Bromid in Lösung gegangen war. Nach

[29]) S. Hilpert u. G. Grüttner, Ber. 46, 1686 (1913).

dem Erkalten wurde abfiltriert und der Alkohol bei 60° unter 17 mm Druck abgedampft, bis die Ausscheidung langer Krystallnadeln erfolgte. Die Krystalle wurden abgesogen, und aus der Mutterlauge noch weitere Mengen durch Einengen gewonnen. Die vereinigten Produkte wurden aus 100 ccm Äthanol umgelöst; beim Einengen der Lösung im Chlor-calcium-Exsiccator krystallisierten langsam lange Nadeln aus. Nach dem Absaugen wurden sie mehrfach mit Äther gewaschen; die Substanz sinterte bei 195°, über 200° trat Aufschäumen ein. Die Eigenschaften decken sich mit den Angaben von Otto[30]), der diesen Stoff aus Phenyl-quecksilber-bromid und -silber-oxyd darstellte.

0,0992 g gaben 0,0881 g CO_2 und 0,0225 g H_2O.

Berechnet für C_6H_5OHg:		Gefunden:
C	24,4	24,2 %
H	2,3	2,5 „

Zur weiteren Identifizierung stellten wir das Chlorid und das Jodid dar, deren Schmelzpunkte höher liegen, als sie in der Literatur angegeben sind. Sie konnten über die freie Base ohne deren Isolierung durch Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure dargestellt werden.

Phenyl-quecksilber-chlorid, aus Toluol weiße Krystalle. Schmp.; 271° (k. Th.) [Literatur[31]): 250°].

0,1009 g gaben 0,0861 g CO_2 und 0,0122 g H_2O.

Berechnet für C_6H_5ClHg:		Gefunden:
C	23,0	23,3 %
H	1,6	1,4 „

Phenyl-quecksilber-jodid, aus Toluol weiße Nadeln. Schmp.: 269° (k. Th.) [Literatur[31]): 265—266°].

0,1040 g gaben 0,0690 g CO_2 und 0,0129 g H_2O.

Berechnet für C_6H_5JHg:		Gefunden:
C	17,8	18,1 %
H	1,2	1,4 „

α-Naphthyl-quecksilber-hydroxyd

Das α-Naphthyl-quecksilber-bromid wurde nach Hilpert und Grüttner[29]) dargestellt, wobei sich ergab, daß die an

[30]) R. Otto, dies Journ. [2] 1, 183 (1870).
[31]) E. Dreher u. R. Otto, Ann. Chem. 154, 112 (1870).

sich sehr langsam einsetzende Reaktion durch eine Spur Aluminium-tribromid wesentlich beschleunigt werden konnte.

α-Naphthyl-quecksilber-bromid, aus Toluol weiße Nadeln. Schmp.: 201° (k. Th.) [Literatur[29]): 202°].

0,1015 g gaben 0,1080 g CO_2 und 0,0162 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7BrHg$:		Gefunden:
C	29,4	29,0 %
H	1,7	1,8 „

10 g *α*-Naphthyl-quecksilber-bromid wurden in 200 ccm Methanol aufgeschlämmt und mit 60 ccm 40-prozent. methylalkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde gekocht. Trotz Schwarzfärbung setzte sich nicht alles Bromid um. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abfiltriert, und das goldgelbe Filtrat bei 60° unter 17 mm Druck eingedampft, bis rege Krystallabscheidung einsetzte. Die filtrierte Base wurde aus 60 ccm Methanol umgelöst, worauf sie im Chlor-calcium-Exsiccator in Gestalt kleiner gelblicher Drusen auskrystallisierte. Die Base löst sich in Äthanol gut und reagiert in wäßriger Lösung alkalisch gegen Lackmus. Schmp.: bei 228° (k. Th.). Sintern, bei höherem Erhitzen wird die Substanz schwarz.

0,1012 g gaben 0,1289 g CO_2 und 0,0229 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_8OHg$:		Gefunden:
C	34,8	34,7 %
H	2,3	2,5 „

Auch die zur Identifizierung, wie bei dem Phenyl-quecksilber-hydroxyd beschrieben ist, dargestellten Chloride und Jodide zeigten ähnlich den Phenyl-derivaten Schmelzpunktsabweichungen.

α-Naphthyl-quecksilber-chlorid, aus Toluol schwachgelbliche Blättchen. Schmp.: 193° (k. Th.) [Literatur[20]): 187 bis 188°].

0,1012 g gaben 0,1235 g CO_2 und 0,0168 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7ClHg$:		Gefunden:
C	33,1	33,3 %
H	1,9	1,9 „

α-Naphthyl-quecksilber-jodid, aus Toluol weiße Blättchen mit ganz geringem gelben Schimmer. Schmp.: 219° (k. Th.) [Literatur[30]): 185°].

0,1002 g gaben 0,0967 g CO_2 und 0,0139 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7JHg$:		Gefunden:
C	26,4	26,3 %
H	1,5	1,6 „

C. Messung der Leitfähigkeit der n-Alkyl-quecksilber-hydroxyde

Die n-Alkyl-quecksilber-basen wurden nach den Angaben in Teil B dargestellt und gereinigt. Die elektrische Leitfähigkeit wurde nach der Methode von Kohlrausch mit Wechselstrom und Telephon bei 25° C gemessen. Es wurden Tauchelektroden verwendet. Die Widerstandskapazität C der Gefäße betrug 0,2013; 0,1516; 0,1493 bei 25° C.

Die spezifische Leitfähigkeit des benutzten Leitfähigkeitswassers betrug $\varkappa = 2{,}1 - 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Die Leitfähigkeit des benutzten Methanols lag bei $\varkappa = 0{,}7 - 1{,}1 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Das Methanol war nach den Angaben von Hein[32]) gereinigt; ein zweiter Versuch ergab, daß die Reinheit des synthetischen Methanols schon so groß ist, daß eine einmalige Fraktionierung über gebranntem Kalk zu demselben Ergebnisse führt. Gemessen wurden n/100 wäßrige Lösung und n/100 und n/10 methylalkoholische Lösungen der Basen bei 25° C. Der Zutritt von Kohlensäure wurde durch Zwischenschaltung von Natronkalkrohren vermieden. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Titration mit n/100-Salzsäure und Methylrot als Indicator festgestellt.

Beim Nachbarbeiten der Angaben von Hein und Meininger[16]) hielten wir uns bis auf eine geänderte Apparatur genau an die dort gegebenen Vorschriften.

Die gefundenen Zahlen sind Mittelwerte von je sechs Beobachtungen, die an drei verschiedenen Lösungen für jede Base und Verbindung gemacht wurden.

---

[32]) F. Hein, Ber. 54, 1905 (1921).

Molare Leitfähigkeit der n-Alkyl-quecksilber-basen in Wasser bei 25°

$\left[\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta} \cdot \quad \varkappa = \text{spez. Leitfähigkeit.} \quad \eta = \frac{\text{g-Äquivalent}}{\text{ccm-Lösung}} \cdot \quad \text{Ausgangslösung} \sim {}^1/_{100}\text{-n.}\right]$

Verdünnung	$CH_3 . Hg . OH$			$C_2H_5 . Hg . OH$			$C_3H_7 . Hg . OH$			$C_4H_9 . Hg . OH$		
	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
η	25,3	0,987	2,56	139,4	0,940	14,83	58,7	0,973	6,03	27,3	0,987	2,77
$^1/_2\,\eta$	17,1	0,494	3 47	83,8	0,470	17,83	33,8	0,488	6,93	19,3	0,494	3,91
$^1/_4\,\eta$	12,2	0,247	4,94	57,1	0,235	24,30	19,7	0,244	8,08	13,2	0,247	5,35
$^1/_8\,\eta$	9,3	0,123	7,54	34,6	0,118	29,45	13,2	0,122	10,84	10,0	0,123	8,13
$^1/_{16}\,\eta$	9,2	0,062	14,91	21,5	0,059	36,44	10,4	0,061	17,08	8,3	0,062	13,50
$^1/_{32}\,\eta$	6,3	0,031	20,42	14,9	0,030	50,51	7,6	0 031	24,96	7,4	0,031	24,10
$^1/_{64}\,\eta$	7,7	0,015	50,00	9,7	0,015	65,76	6,8	0,016	44,65	7,3	0,016	47,71
$^1/_{132}\,\eta$	15,0	0,008	194,8	—	—	—	6,7	0,008	88,1	9,0	0,008	118,4
$^1/_{256}\,\eta$	8,6	0,004	233,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Verdünnung	$C_5H_{11} . Hg . OH$			$C_6H_{13} . Hg . OH$			$C_7H_{15} . Hg . OH$		
	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
η	31,0	0,947	3,27	22,5	0,887	2,54	—	—	—
$^1/_2\,\eta$	17,0	0,474	3,59	14,5	0,444	3,27	—	—	—
$^1/_4\,\eta$	10,7	0,237	4,52	10,5	0,222	4,74	9,8	0,153	6,41
$^1/_8\,\eta$	8,4	0,118	7,10	7,4	0,111	6,68	7,6	0,077	9,94
$^1/_{16}\,\eta$	6,8	0,059	11,49	6,2	0,056	11,19	5,9	0,038	15,53
$^1/_{32}\,\eta$	5,6	0,030	18,93	6,8	0,028	24,55	5,3	0,019	27,90
$^1/_{64}\,\eta$	4,9	0,015	33,13	—	—	—	4,7	0,010	47,00
$^1/_{132}\,\eta$	4,8	0,008	64,87	—	—	—	—	—	—

Molare Leitfähigkeit der n-Alkyl-quecksilber-basen in Methanol bei 25°

$\left[\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta} \cdot \quad \varkappa = \text{spez. Leitfähigkeit.} \quad \eta = \frac{\text{g-Äquivalent}}{\text{ccm-Lösung}} \cdot \quad \text{Ausgangslösung} \sim {}^1/_{10}\text{-n.}\right]$

Verdünnung	$CH_3.Hg.OH$			$C_2H_5.Hg.OH$			$C_2H_7.Hg.OH$			$C_4H_9.Hg.OH$		
	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
η	101,1	9,445	1,07	1000,0	9,375	10,67	309,8	8,639	3,59	98,7	10,00	0,99
$^1/_2\,\eta$	49,1	4,723	1,05	497,0	4,688	10,60	158,9	4,320	3,66	48,3	5,00	0,96
$^1/_4\,\eta$	24,1	2.362	1,02	239,1	2,344	10,20	77,2	2,160	3,57	26,8	2,50	1,07
$^1/_8\,\eta$	11,4	1,181	0,97	115,4	1,172	9,85	36,9	1,080	3,42	15,2	1,25	1,22
$^1/_{16}\,\eta$	5,5	0,591	0,93	60,8	0,586	10,37	18,2	0,540	3,37	7,7	0,63	1,22
$^1/_{32}\,\eta$	3,3	0,296	1,12	34,4	0,293	11,74	9,3	0,270	3,45	4,4	0,32	1,36
$^1/_{64}\,\eta$	—	—	—	—	—	—	5,2	0,135	3,85	—	—	—
$^1/_{132}\,\eta$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_{256}\,\eta$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Verdünnung	$C_5H_{11}.Hg.OH$			$C_6H_{13}.Hg.OH$			$C_7H_{15}.Hg.OH$			$C_{16}H_{33}.Hg.OH$		
	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
η	123,1	8,681	1,42	108,3	9,056	1,20	186,0	9,252	2,01	—	—	—
$^1/_2\,\eta$	59,6	4,331	1,37	56,6	4,528	1,25	95,5	4,626	2,06	—	—	—
$^1/_4\,\eta$	28,8	2,171	1,33	27,7	2,264	1,22	44,9	2,313	1,94	—	—	—
$^1/_8\,\eta$	13,8	1,086	1,27	13,9	1,132	1,23	19,1	1,157	1,65	133,0	0,147	9,05
$^1/_{16}\,\eta$	6,4	0,543	1,18	6,6	0,566	1,17	8,6	0,579	1,49	69,3	0,074	9,37
$^1/_{32}\,\eta$	3,5	0,272	1,29	2,9	0,283	1,03	4,4	0,290	1,52	35,7	0,037	9,65
$^1/_{64}\,\eta$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,1	0,019	9,53
$^1/_{132}\,\eta$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,6	0,010	9,60
$^1/_{256}\,\eta$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,3	0,005	10,60

Molare Leitfähigkeit der n-Alkyl-quecksilber-basen in Methanol bei 25°

$\left[\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta} \cdot \quad \varkappa = \text{spez. Leitfähigkeit.} \quad \eta = \frac{\text{g-Äquivalent}}{\text{ccm-Lösung}} \cdot \quad \text{Ausgangslösung} \sim {}^1/_{100}\text{-n.}\right]$

Verdünnung	$CH_3 . Hg . OH$			$C_2H_5 . Hg . OH$			$C_3H_7 . Hg . OH$			$C_4H_9 . Hg . OH$		
	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
η	9,3	0,972	0,96	90,8	0,972	9,34	25,2	0,986	2,556	12,1	1,000	1,210
$^1/_2\,\eta$	5,0	0,486	1,02	47,9	0,486	9,86	12,7	0,493	2,576	6,3	0,500	1,260
$^1/_4\,\eta$	2,9	0,243	1,19	27,0	0,243	11,11	6,9	0,247	2,794	3,6	0,250	1,440
$^1/_8\,\eta$	1,9	0,122	1,52	16,4	0,122	13,45	3,9	0,124	3,145	2,6	0,125	2,080
$^1/_{16}\,\eta$	—	—	—	9,8	0,061	16,07	2,4	0,062	3,871	1,9	0,063	3,016
$^1/_{32}\,\eta$	—	—	—	5,8	0,031	18,71	—	—	—	—	—	—
$^1/_{64}\,\eta$	—	—	—	3,5	0,016	21,93	—	—	—	—	—	—
$^1/_{128}\,\eta$	—	—	—	2,3	0,008	28,75	—	—	—	—	—	—

D. Über das Verhalten der n-Alkyl-quecksilber-basen gegenüber einigen weiteren, zumal schwachen Säuren

n-Alkyl-quecksilber-cyanide

Die hier beschriebenen Cyanide wurden durch Neutralisation von 1 g n-Alkyl-quecksilber-base in methylalkoholischer Lösung mit wasserfreier Blausäure und Wegdunsten des Methanols und des gebildeten Wassers über Calciumchlorid bei Unterdruck dargestellt. Sie wurden aus Wasser, oder aus Wasser–Methanol-Gemischen zur Reinigung umgelöst.

Unsere Versuche zur Gewinnung verschiedener Cyanide aus verschieden dargestellter Blausäure seien nicht aufgezählt. Sie führten alle immer wieder zu den gleichen Cyaniden.

Methyl-quecksilber-cyanid, bei der Neutralisation beträchtliche Erwärmung. Aus Wasser: weiße Nadeln. Schmp.: 93° (k. Th.) [Literatur[26]: 93°].

0,1019 g gaben 5,9 ccm N bei 24° und 756 mm.

Berechnet für C_2H_3NHg:		Gefunden:
N	5,8	6,0 %

Äthyl-quecksilber-cyanid, aus Wasser und Methanol (5:2): weiße Nadeln, die sich an der Luft langsam gelb färben. Schmp.: 77° (k. Th.).

0,1093 g gaben 5,5 ccm N bei 24° und 754 mm.

Berechnet für C_3H_5NHg:		Gefunden:
N	5,5	5,6 %

n-Propyl-quecksilber-cyanid, aus Wasser und Methanol (10 : 3,5) unter Eiskühlung: gelbliche Krystallnadeln. Schmp.: 28° (k. Th.).

0,1056 g gaben 5,1 ccm N bei 23° und 757 mm.

Berechnet für C_4H_7NHg:		Gefunden:
N	5,2	5,4 %

n-Butyl-quecksilber-cyanid, aus Wasser und Methanol (5:3): weiße Nadeln, die sich am Licht braun färben. Schmp.: 42° (k. Th.).

0,1104 g gaben 5,1 ccm N bei 24° und 757 mm.

Berechnet für C_5H_9NHg:		Gefunden:
N	4,9	5,2 %

n-Amyl-quecksilber-cyanid, aus Wasser und Methanol (1 : 1): zuerst Ölbildung, dann langsame Krystallisation. Weiße Nadeln. Schmp.: 39° (k. Th.).

0,1082 g gaben 4,8 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für $C_6H_{11}NHg$:		Gefunden:
N	4,7	5,0 %

n-Hexyl-quecksilber-cyanid, aus Wasser und Methanol (1 : 1): weiße Krystallnadeln. Schmp.: 38° (k. Th.).

0,1033 g gaben 4,3 ccm N bei 24° und 759 mm.

Berechnet für $C_7H_{13}NHg$:		Gefunden:
N	4,5	4,7 %

n-Heptyl-quecksilber-cyanid, aus Wasser und Methanol (1 : 2): ganz schwach gelbe Nadeln. Schmp.: 53° (k. Th.).

0,1097 g gaben 4,3 ccm N bei 23° und 756 mm.

Berechnet für $C_8H_{15}NHg$:		Gefunden:
N	4,3	4,4 %

n-Alkyl-quecksilber-acetate

Die n-Alkyl-quecksilber-acetate wurden durch Neutralisation der konzentriert methylalkoholischen Lösungen der n-Alkyl-quecksilber-basen mit Eisessig hergestellt. Die ganz schwach saueren Lösungen wurden bei Unterdruck über Calciumchlorid eingedunstet; der erhaltene Krystallbrei wurde aus ganz wenig heißem Methanol umgelöst und wieder bis zur lebhaften Krystallisation im Exsiccator über Calcium-chlorid eingeengt. Nach schnellem Absaugen wurde über Calciumchlorid getrocknet.

Methyl-quecksilber-acetat, weiße Blättchen. Schmp.: 101° (k. Th.) [Literatur[33]): 142—143°].

0,1030 g gaben 0,0485 g CO_2 und 0,0153 g H_2O.

Berechnet für $C_3H_6O_2Hg$:		Gefunden:
C	13,1	12,8 %
H	2,2	1,7 „

[33]) R. Otto, Ann. Chem. **154**, 198 (1870), hiernach soll der Methyl-Körper in Wasser unlöslich sein.

Äthyl-quecksilber-acetat, weiße Blättchen. Schmp.: 54° (k. Th.) [Literatur[33]): 178°].

0,1019 g gaben 0,0609 g CO_2 und 0,0290 g H_2O.

Berechnet für $C_4H_8O_2Hg$:		Gefunden:
C	16,6	16,3 %
H	2,8	3,2 „

n-Propyl-quecksilber-acetat, weiße Blättchen. Schmp.: 57° (k. Th.).

0,1035 g gaben 0,0745 g CO_2 und 0,0276 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_{10}O_2Hg$:		Gefunden:
C	19,9	19,6 %
H	3,3	3,0 „

n-Butyl-quecksilber-acetat, weiße Prismen. Schmp.: 56° (k. Th.).

0,1004 g gaben 0,0830 g CO_2 und 0,0361 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{12}O_2Hg$:		Gefunden:
C	22,7	22,6 %
H	3,8	4,0 „

n-Amyl-quecksilber-acetat, weiße Prismen. Schmp.: 52° (k. Th.).

0,1011 g gaben 0,0930 g CO_2 und 0,0343 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{14}O_2Hg$:		Gefunden:
C	25,4	25,1 %
H	4,2	3,8 „

n-Hexyl-quecksilber-acetat, weiße Blättchen. Schmp.: 50° (k. Th.).

0,1090 g gaben 0,1107 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{16}O_2Hg$:		Gefunden:
C	27,9	27,7 %
H	4,6	5,0 „

n-Heptyl-quecksilber-acetat, weiße Blättchen. Schmp.: 45° (k. Th.).

0,1192 g gaben 0,1333 g CO_2 und 0,0511 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{18}O_2Hg$:		Gefunden:
C	30,1	30,5 %
H	5,0	4,8 „

n-Alkyl-quecksilber-nitrate

Die n-Alkyl-quecksilber-nitrate wurden durch Neutralisation der konzentriert methylalkoholischen Lösungen der

n-Alkyl-quecksilber-basen mit Salpetersäure und Eindunsten der filtrierten Lösungen bei Unterdruck im Chlor-calcium-Exsiccator dargestellt. Die entstehenden Öle sind durch gutes Kühlen und Verreiben mit Wasser krystallin zu erhalten. Nach Abpressen auf Ton sind sie in verschlossenen Gefäßen beständig, an der Luft zerfließen sie wieder. Die Krystalle waren einheitlich, so daß sich ein nochmaliges Aufnehmen in Methanol und Wiederabscheiden erübrigte. Ein Umkrystallisieren gelang aus keinem Lösungsmittel.

Methyl-quecksilber-nitrat, weiße Prismen aus Methanol: bei 100° (k. Th.) Sintern, bei 135° Grünfärbung, bei 168° Zersetzung [Literatur[1b]): 100°].

0,1123 g gaben 5,2 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für CH_3O_3NHg:		Gefunden:
N	5,0	5,2 %

Äthyl-quecksilber-nitrat, aus Methanol: talgartige Masse, die sehr langsam krystallin wird. Schmp.: 56° (k. Th.) [Literatur[1c]].

0,1258 g gaben 5,4 ccm N bei 20° und 753 mm.

Berechnet für $C_2H_5O_3NHg$:		Gefunden:
N	4,8	4,9 %

n-Propyl-quecksilber-nitrat, aus Methanol weiße Prismen. Schmp.: 75° (k. Th.).

0,1403 g gaben 5,6 ccm N bei 22° und 749 mm.

Berechnet für $C_3H_7O_3NHg$:		Gefunden:
N	4,6	4,5 %

n-Butyl-quecksilber-nitrat, aus Methanol: schwach gelbe Nadeln. Schmp.: 75° (k. Th.).

0,1121 g gaben 0,0620 g CO_2 und 0,0341 g H_2O.
0,1182 g „ 4,6 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $C_4H_9O_3NHg$:		Gefunden:
C	15,0	15,1 %
H	2,8	3,4 „
N	4,4	4,4 „

n-Amyl-quecksilber-nitrat, aus Methanol: Öl, das langsam im Exsiccator erstarrt; dann schwach gelbe Nadeln. Schmp.: 78° (k. Th.).

0,1410 g gaben 5,4 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_5H_{11}O_3NHg$:		Gefunden:
N	4,2	4,3 %

n-Hexyl-quecksilber-nitrat, aus Methanol: gelbes Öl, das unter Eiskühlung fest wird; dann schwach gelbe Blättchen. Schmp.: 75° (k. Th.).

0,1398 g gaben 5,3 ccm N bei 23° und 751 mm.

Berechnet für $C_6H_{13}O_3NHg$:		Gefunden:
N	4,0	4,2 %

n-Heptyl-quecksilber-nitrat, aus Methanol unter Eiskühlung: hellgelbe Blättchen (sehr leicht zerfließlich). Schmp.: 66° (k. Th.).

0,1607 g gaben 5,3 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_7H_{15}O_3NHg$:		Gefunden:
N	3,9	3,7 %

n-Alkyl-quecksilber-sulfate

Die n-Alkyl-quecksilber-sulfate wurden durch Neutralisation der konzentriert methylalkoholischen Basenlösung mit wäßriger Schwefelsäure dargestellt. Aus der schwach saueren Lösung erstarrten die Sulfate meist zu einem steifen Krystallbrei. Die Anfangsglieder fielen durch ihre Schwerlöslichkeit in Methanol und ihre Leichtlöslichkeit in Wasser auf. Die Löslichkeit in Wasser nimmt aber stark mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab.

Methyl-quecksilber-sulfat, aus wenig Wasser: weiße Blättchen. Zersetzungspunkt 255°.[1d])

0,1001 g gaben 0,0165 g CO_2 und 0,0101 g H_2O.

Berechnet für $C_2H_6O_4SHg_2$:		Gefunden:
C	4,6	4,5 %
H	1,1	1,2 „

Äthyl-quecksilber-sulfat, aus wenig Wasser: weiße Blättchen.[1c]) Zersetzungspunkt 199° (k. Th.).

0,0997 g gaben 0,0320 g CO_2 und 0,0160 g H_2O.

Berechnet für $C_4H_{10}O_4SHg_2$:		Gefunden:
C	8,7	8,8 %
H	1,8	1,8 „

n-Propyl-quecksilber-sulfat, aus Wasser weiße Blättchen. Zersetzungspunkt 196° (k. Th.).

0,0999 g gaben 0,0465 g CO_2 und 0,0228 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{14}O_4SHg_2$:		Gefunden:
C	12,4	12,7 %
H	2,4	2,6 „

n-Butyl-quecksilber-sulfat, aus Wasser und Methanol (1:1): weiße Blättchen. Schmp.: 181°, bei 183° völlige Zersetzung (k. Th.).

0,1108 g gaben 0,0630 g CO_2 und 0,0307 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{18}O_4SHg_2$:		Gefunden:
C	15,7	15,5 %
H	3,0	3,1 „

n-Amyl-quecksilber-sulfat, aus Wasser und Methanol (1:1): weiße Blättchen. Zersetzungspunkt 188° (k. Th.).

0,1002 g gaben 0,0680 g CO_2 und 0,0330 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{22}O_4SHg_2$:		Gefunden:
C	18,8	18,5 %
H	3,4	3,7 „

n-Hexyl-quecksilber-sulfat, aus Methanol: weiße Blättchen. Schmp.: 173°. Zersetzungspunkt 174° (k. Th.).

0,1008 g gaben 0,0799 g CO_2 und 0,0352 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{26}O_4SHg_2$:		Gefunden:
C	21,6	21,6 %
H	3,9	4,0 „

n-Heptyl-quecksilber-sulfat, aus Methanol: weiße Blättchen. Schmp.: 180° (k. Th.) unter sofortiger Zersetzung.

0,1057 g gaben 0,0931 g CO_2 und 0,0395 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{30}O_4SHg_2$:		Gefunden:
C	24,2	24,1 %
H	4,3	4,2 „

Zusammenfassung

I. Bisherige Darstellung der n-Alkyl-quecksilber-basen und ihrer Salze. — Ursachen erneuter Bearbeitung dieser Körperklasse.

II. Ältere Methoden zur Herstellung der n-Alkyl-quecksilber-halogenide. — Darstellung der für diese Untersuchung benötigten Alkohole und Alkyl-bromide. — Jetzige Darstellung der n-Alkyl-quecksilber-bromide. — Gewinnung der entsprechenden Chloride und Jodide über die Lösungen der freien Basen. —

Gesetzmäßigkeiten bei Löslichkeit, Schmelzpunkt und Desinfektionskraft.

III. Frühere Versuche zur Darstellung der freien n-Alkyl-quecksilber-hydroxyde. — Neue Methode zu ihrer Gewinnung. — Eigenschaften dieser Körperklasse.

IV. Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen der n-Alkyl-quecksilber-basen. — Frühere Beobachtungen.

V. Bisherige Darstellung eines Alkyl-quecksilber-cyanids. — Seine Verwendung als Blausäure-Reagens. — Neue Darstellung der Cyanide. — Darstellung und Eigenschaften der n-Alkyl-quecksilber-acetate, -nitrate und -sulfate.